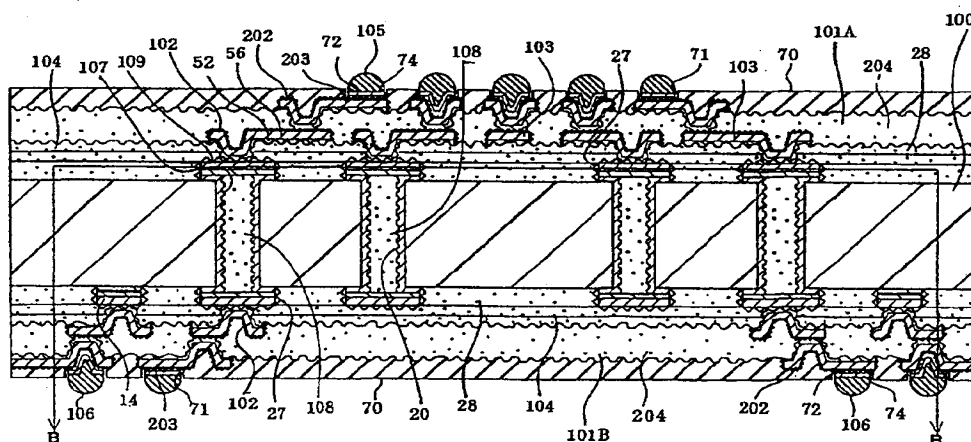




(51) 国際特許分類6 H05K 3/46	A1	(11) 国際公開番号 WO99/20090
		(43) 国際公開日 1999年4月22日(22.04.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04584		(74) 代理人 弁理士 小川順三(OGAWA, Junzo) 〒104-0061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo, (JP)
(22) 国際出願日 1998年10月12日(12.10.98)		(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) 優先権データ 特願平9/280499 1997年10月14日(14.10.97) JP 特願平9/340180 1997年12月10日(10.12.97) JP 特願平9/340182 1997年12月10日(10.12.97) JP 特願平10/67065 1998年3月17日(17.03.98) JP		添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) イビデン株式会社(IBIDEN CO., LTD.)(JP/JP) 〒503-0917 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 浅井元雄(ASAI, Motoo)(JP/JP) 島田憲一(SHIMADA, Kenichi)(JP/JP) 野田宏太(NODA, Kouta)(JP/JP) 荻谷 隆(KARIYA, Takashi)(JP/JP) 瀬川博史(SEGAWA, Hiroshi)(JP/JP) 〒501-0601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu, (JP)		

(54) Title: MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND RESIN COMPOSITION FOR FILLING THROUGH-HOLE

(54) 発明の名称 多層プリント配線板およびその製造方法、スルーホール充填用樹脂組成物



(57) Abstract

Over a board in which through-holes are formed, conductor circuits are formed on interlayer resin insulating layers. The through-holes have roughed inner walls and are filled with filling material. The parts where the filling material are exposed are covered with through-hole covering conductor layers. Further, via-holes formed directly above the through-hole covering conductor layers are connected to the conductor layers. The filling material is not separated from the through-holes, the connection reliability between the through-holes and the internal layer circuits is high and, further, high density wiring can be realized.

(57)要約

スルーホールを設けてなる基板上に、層間樹脂絶縁層を介して導体回路が形成されており、そのスルーホールは内壁が粗化されていると同時に充填材にて塞がれた構造を有し、そして、このスルーホール内充填材が露出した部分は、スルーホール被覆導体層にて覆われており、さらにこのスルーホール被覆導体層には、その直上に形成したバイアホールが接続された多層プリント配線板であって、スルーホールと充填材との剝離がなく、スルーホールと内層回路の接続信頼性が高く、しかも高密度配線ができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュージーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明 細 書

多層プリント配線板およびその製造方法、スルーホール充填用樹脂組成物

5

技術分野

本発明は、ICチップを実装するパッケージ基板などとして用いられる多層プリント配線板およびその製造方法に関し、特に、配線の高密度化が容易に実現でき、しかもヒートサイクルが起こったときなどにスルーホールやその周辺部分にクラック等が生じない多層プリント配線板について提案する。

10

本発明は、高温多湿の環境下やヒートサイクルが起こる条件下でもバイアホールとスルーホールの良好な電氣的接続を確保するために用いられる多層プリント配線板用スルーホール充填樹脂組成物を提案する。

15 背景技術

一般に、両面多層プリント配線板におけるコア基板（以下、単に「基板」という）には、表面と裏面を電氣的に接続するためのスルーホールが形成されている。ところが、このスルーホールの存在は、回路設計をするときにデッドスペースとなり、配線の高密度化を阻害する要因の1つである。

20

これに対し従来、このデッドスペースを少なくするために、例えば、

① 特開平9-8424号公報には、スルーホールに樹脂を充填し、この樹脂の表面を粗化してその粗化面に実装パッドを形成する技術が開示されている。

② 特開平2-196494号公報には、スルーホールに導電ペーストを充填し、スルーホールを覆う電着膜を溶解除去してランドレススルーホールを形成する技術が開示されている。

25

③ 特開平1-143292号公報には、貫通孔内に導電ペーストを充填し、銅めっきを施してペーストを覆うめっき膜を形成する技術が開示されている。

④ 特開平 4-92496 号公報には、スルーホールの内壁を含む基板表面全域に無電解めっきにより、例えば銅めっき膜を形成した後に、そのスルーホール内に導電性材料（導電ペースト）を充填し、その導電性材料をスルーホール内に封じるように銅めっき膜で被覆する技術が開示されている。

5 しかしながら、上記各従来技術は次のような問題があった。

① 特開平 9-8424号公報に記載されているような両面多層プリント配線板では、スルーホール内に充填された樹脂と実装パッドとの密着を確保するために、その樹脂表面を粗化处理しなければならず、また樹脂と金属では熱膨張率が異なるため、ヒートサイクルによって、スルーホール上の導体層が剥離したり、クラックが発生するという問題があった。

10 ② 特開平 2-196494号公報に記載の技術では、層間樹脂絶縁層のスルーホール直上の位置にレーザ光でバイアホール用開口を形成しようとする、その開口から導電ペーストが露出するため、導電ペースト中の樹脂成分まで侵食されるという問題があった。

15 ③ 特開平 1-143292号公報に記載されているようなプリント配線板では、導電ペーストが樹脂基板の貫通孔内壁に直接接触しているので、吸湿した場合に、金属イオンが壁面から基板内部に拡散しやすく、その金属イオンの拡散（マイグレーション）が原因となって、導体層とスルーホール間でショートを引き起こすという問題があった。

20 ④ 特開平 4-92496 号公報に記載されているようなプリント配線板では、スルーホールの導体層と導電材料との密着が悪いために、これらの間に空隙が生じやすい。もし、導電性材料とスルーホールとの間に空隙が発生すると、高温多湿条件での使用において、空隙中に溜まった空気や水に起因して、スルーホール上の導体層が剥離したり、クラックが発生したりするという問題

25 があった。

ところで、このようなプリント配線板において、基板に形成したスルーホールとバイアホールとを接続したいときがある。このような場合、一般には

スルーホール周辺の周辺にランドと呼ばれるパッドを突出させ、このパッド部分を介してバイアホールとの接続を行っている。ところが、このパッドはスルーホールの外周に突出して設けられているため、邪魔になることが多く、例えば隣接するスルーホール相互間のピッチが大きくなる原因になっていた。

5 そのために、配線の高密度化やスルーホール間隔の狭小化が阻害される要因となっていた。

これに対し従来、高密度配線機能を有する多層配線基板として、例えば、特開平 6 - 275959号公報には、スルーホールに充填材を充填し、この上に導体層を設け、この導体層にバイアホールを形成した多層プリント配線板が開示され、また、特開平 5 - 243728号公報には、スルーホールに導電ペーストを充填して硬化した後、基板表面を研磨してからスルーホールを覆う導体層を形成し、この導体層上に表面実装部品を搭載する技術が開示されている。

10

これらの従来技術によれば、確かにスルーホール上にも表面実装部品を接続することができ、配線やスルーホールの高密度化を図ることができるが、

15 次のような問題があった。

⑤ 特開平 6 - 275959号公報で具体的に挙げられた感光性樹脂を充填材としてスルーホールに充填した多層プリント配線板は、プレッシャークッカーテスト (Pressure Cooker Test) のような過酷な高温多湿条件下に曝されると、その充填材と導体層との間で剥離が発生し、その導体層上に形成されるバイアホールとスルーホールの接続信頼性が得られないという問題があった。

20

⑥ 特開平 5 - 243728号公報に開示された技術は、ビルドアップ多層プリント配線板に関する技術ではなく、ビルドアップ法が達成しうる本来の高密度配線機能を最大限に活用するものではない。

本発明は、従来技術が抱える上述した課題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、配線の高密度化を容易に実現できる多層プリント配線板とその製造方法を提案することにある。

25

本発明の他の目的は、スルーホール充填材と導体層との剥離防止や導体回

路と層間樹脂絶縁層との剥離およびクラック発生の防止、充填材中の金属イオン拡散の防止、レーザ光による充填材の侵食防止などに対して効果のある多層プリント配線板の構造を提案することにある。

5 また、本発明のさらに他の目的は、高温多湿条件下でのスルーホールとビアホールの電氣的な接続信頼性を低下させることなく、ビルドアップ多層プリント配線板におけるスルーホール間隔および配線の高密度化を実現することにある。本発明のさらに他の目的は、基板が多層化していてもこの基板内部の内層回路と基板両面のビルドアップ多層配線層との電氣的な接続を確実に確保するための多層プリント配線板の構造を提案する。

10 本発明のさらに他の目的は、このような多層プリント配線板のスルーホールに充填するために用いられる樹脂組成物の構成について提案することにある。

発明の開示

15 本発明は、スルーホールを設けてなる基板上に、層間樹脂絶縁層を介して導体回路が形成されていると共に、そのスルーホールは充填材にて塞がれた構造を有する多層プリント配線板において、前記スルーホールの内壁が粗化されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

20 また、本発明は、スルーホールを設けてなる基板上に、層間樹脂絶縁層を介して導体回路が形成されていると共に、そのスルーホールは充填材にて塞がれた構造を有する多層プリント配線板において、前記スルーホール内充填材の露出部分が、スルーホール被覆導体層にて覆われていることを特徴とする多層プリント配線板である。

25 また、本発明は、スルーホールを設けてなる基板上に、層間樹脂絶縁層を介して導体回路が形成されていると共に、そのスルーホールは充填材にて塞がれた構造を有する多層プリント配線板において、前記スルーホール内充填材の露出部分が、スルーホール被覆導体層にて覆われていると共に、このス

ルーホール被覆導体層にはその直上に形成したバイアホールが接続されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

また、本発明は、少なくとも下記①～④の工程、即ち、

- 5 ① 基板の両面に無電解めっき、またはさらに電気めっきによって導体層とスルーホールとを形成する工程、
- ② 前記スルーホールの内壁に粗化層を形成する工程、
- ③ 内壁に粗化層を有するスルーホール内に充填材を充填して塞ぐ工程、
- ④ 層間樹脂絶縁層を形成したのち無電解めっき、またはさらに電解め

10 を含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

また、本発明は、少なくとも下記①～④の工程、即ち、

- ① 基板の両面に無電解めっき、またはさらに電解めっきによって導体層とスルーホールとを形成する工程、
- ② スルーホール内に充填材を充填して塞ぐ工程、
- 15 ③ スルーホール上の充填材が露出した部分に、無電解めっき、またはさらに電解めっきを施してスルーホール被覆導体層を形成する工程、
- ④ 層間樹脂絶縁層を形成したのち無電解めっき、またはさらに電解め

きによって導体回路を形成する工程、

を含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

20 また、本発明は、少なくとも下記①～⑥の工程、即ち、

- ① 基板の両面に無電解めっき、またはさらに電解めっきによって導体層とスルーホールとを形成する工程、
- ② 前記スルーホールの内壁に粗化層を形成する工程、
- ③ 内壁に粗化層を有するスルーホール内に充填材を充填して塞ぐ工程、
- 25 ④ スルーホール上の充填材が露出した部分に、無電解めっき、またはさらに電解めっきを施してスルーホール被覆導体層を形成する工程、
- ⑤ 層間樹脂絶縁層を形成する工程、

⑥ スルーホール直上の前記層間樹脂絶縁層に、バイアホールおよび導体回路を形成すると共に、そのバイアホールと前記スルーホール被覆導体層とを接続する工程、を含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

- 5 また、本発明は、粒子状物質、樹脂および無機超微粉末からなることを特徴とするプリント配線板のスルーホール充填用樹脂組成物である。

図面の簡単な説明

- 第1図は、本発明にかかる多層プリント配線板の一例を示す断面図である。
- 10 第2図の(a)～(f)は、本発明にかかる多層プリント配線板の製造工程の一部を示す図である。
- 第3図の(a)～(e)は、本発明にかかる多層プリント配線板の製造工程の一部を示す図である。
- 第4図の(a)～(d)は、本発明にかかる多層プリント配線板の製造工程の一部を示す図である。
- 15 第5図の(a)～(f)は、本発明にかかる多層プリント配線板の製造工程の一部を示す図である。
- 第6図の(a)～(e)は、本発明にかかる多層プリント配線板の製造工程の一部を示す図である。
- 20 第7図の(a)～(d)は、本発明にかかる多層プリント配線板の製造工程の一部を示す図である。
- 第8図の(a)、(b)は、本発明にかかる多層プリント配線板の一部を拡大して示す断面図である。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明の多層プリント配線板の第1の特徴は、充填材が充填されたスルーホールの内壁導体表面に粗化層が形成されていることにある。

本発明の多層プリント配線板の第2の特徴は、スルーホールに充填された
充填材上にはスルーホールからの露出面を覆うスルーホール被覆導体層が形
成されている点にある。

5 本発明の多層プリント配線板の第3の特徴は、スルーホール直上に形成し
た上記スルーホール被覆導体層の直上にバイアホールが形成されて接続して
いる点にある。

そして、本発明の第4の特徴は、上記多層プリント配線板のスルーホール
に充填される樹脂組成物を提案することにある。

10 本発明の第1の特徴において、スルーホール内壁表面に粗化層を形成する
のは、充填材とスルーホールとが、この粗化層を介して密着し隙間が発生し
ないようにするためである。もし、充填材とスルーホールとの間に空隙が存
在すると、その直上に電解めっきによって形成される導体層は、平坦なもの
とならなかったり、空隙中の空気が熱膨張してクラックや剝離を引き起こし
たりし、また一方で、空隙に水が溜まってマイグレーションやクラックの原
15 因となったりする。この点、粗化層が形成されていると、このような不具合
の発生を防止することができる。

本発明の第2の特徴において、スルーホール内に充填された充填材上にス
ルーホール被覆導体層を形成すると、スルーホール直上にも配線することが
できると共に、後述するように、この位置でバイアホールを直接接続するこ
20 とができる。しかも、このスルーホール被覆導体層があれば、層間樹脂絶縁
層中のスルーホール直上の位置にレーザ光でバイアホール用開口を形成する
場合でも、このスルーホール被覆導体層が、充填材中の樹脂成分の侵食を防
止する役目を果たす。

25 本発明の第3の特徴において、前記スルーホール直上のスルーホール被覆
導体層を介してバイアホールを直接接続すると、従来のようにスルーホール
まわりにランド（内層パッド）を形成して配線する必要がなくなる。この場
合、スルーホールのランド形状は真円のままとすることができる。その結果、

基板中に形成されるスルーホール相互間の間隔を小さくすることができるので、デッドスペースを小さくできると共に、スルーホール数を増やすことができる。即ち、このような構成にした場合、隣接するスルーホール相互間の間隔を $700\ \mu\text{m}$ 以下に小さくすることができる。

- 5 しかも、このような構成にすると、多数のスルーホールを介して基板の裏面側のビルドアップ配線層の信号線基板の表面側のビルドアップ層に接続できる。このことは、導体回路の基板の外周への配線を表面、裏面の両方のビルドアップ層で行うことができることを意味している。上述したように、多層プリント配線板では、裏面の複数のバンプからの配線が統合されながら表面側のバンプへ接続されるが、スルーホールを高い密度で形成することで、
10 表側及び裏側に形成されるビルドアップ配線層で同じ条件で配線の統合を行うことができるため、表側及び裏側に形成されるビルドアップ配線層の層数を等しくできると共に減らすこともできるのである。

- 本発明において、このような作用効果を得るためのスルーホール相互間の
15 ピッチは $700\ \mu\text{m}$ 以下にする。 $700\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、スルーホール数を増すことができ、表面から裏面のビルドアップ層への接続が確実にできる。

(1) 粗化層について；

- 上述したように、スルーホール内壁面やスルーホールから露出する充填材
20 を覆うスルーホール被覆導体層の表面には、粗化層が形成されている。とくに、後者の粗化層は、スルーホール被覆導体層に対してバイアホールを直接、信頼性良く接続できるようになる。したがって、高温多湿条件の下で使用しても、スルーホールとバイアホールの電氣的な接続信頼性を低下させることなく、ビルドアップ多層プリント配線板における配線ならびにスルーホール
25 の高密度化を容易に実現することができる。とりわけ、スルーホール被覆導体層の側面にも粗化層が形成されていると、このスルーホール被覆導体層の側面と層間樹脂絶縁層との密着不良によってこれらの界面を起点として層間

樹脂絶縁層に向けて発生するクラックを効果的に防止することができる。

スルーホール内壁や該導体層表面に形成する粗化層の厚さは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ がよい。この理由は、厚すぎると層間ショートの原因となり、薄すぎると被着体との密着力が低くなるからである。

- 5 これらの粗化層は、スルーホール内壁の導体あるいはスルーホール被覆導体層の表面を、酸化（黒化）－還元処理するか、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液で処理するか、あるいは銅－ニッケル－リン針状合金をめっき処理したものがよい。

- 10 これらの処理のうち、酸化（黒化）－還元処理による方法では、 NaOH (10 g/l)、 NaClO_2 (40 g/l)、 Na_3PO_4 (6 g/l) を酸化浴（黒化浴）、 NaOH (10 g/l)、 NaBH_4 (6 g/l) を還元浴とする。

また、有機酸－第二銅錯体の混合水溶液を用いた処理では、スプレーやバブリングなどの酸素共存条件下で次のように作用し、導体回路である銅などの金属箔を溶解させる。

- 15
$$\text{Cu} + \text{Cu}(\text{II})\text{A}_n \rightarrow 2\text{Cu}(\text{I})\text{A}_{n/2}$$
$$2\text{Cu}(\text{I})\text{A}_{n/2} + n/4\text{O}_2 + n\text{AH}(\text{エアレーション})$$
$$\rightarrow 2\text{Cu}(\text{II})\text{A}_n + n/2\text{H}_2\text{O}$$

Aは錯化剤（キレート剤として作用）、nは配位数である。

- 20 この処理で用いられる第二銅錯体は、アゾール類の第二銅錯体がよい。このアゾール類の第二銅錯体は、金属銅などを酸化するための酸化剤として作用する。アゾール類としては、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾールがよい。なかでもイミダゾール、2－メチルイミダゾール、2－エチルイミダゾール、2－エチル－4－メチルイミダゾール、2－フェニルイミダゾール、2－ウンデシルイミダゾールなどがよい。

- 25 このアゾール類の第二銅錯体の含有量は、1～15重量%がよい。この範囲内にあれば、溶解性および安定性に優れるからである。

また、有機酸は、酸化銅を溶解させるために配合させるものである。

具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、安息香酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、スルファミン酸から選ばれるいずれか少なくとも1種がよい。

- 5 この有機酸の含有量は、0.1～30重量%がよい。酸化された銅の溶解性を維持し、かつ溶解安定性を確保するためである。

なお、発生した第一銅錯体は、酸の作用で溶解し、酸素と結合して第二銅錯体となって、再び銅の酸化に寄与する。

- 10 この有機酸—第二銅錯体からなるエッチング液には、銅の溶解やアゾール類の酸化作用を補助するために、ハロゲンイオン、例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオンなどを加えてもよい。このハロゲンイオンは、塩酸、塩化ナトリウムなどを添加して供給できる。

ハロゲンイオン量は、0.01～20重量%がよい。この範囲内にあれば、形成された粗化層は層間樹脂絶縁層との密着性に優れるからである。

- 15 この有機酸—第二銅錯体からなるエッチング液は、アゾール類の第二銅錯体および有機酸（必要に応じてハロゲンイオン）を、水に溶解して調製する。

- また、銅—ニッケル—リンからなる針状合金のめっき処理では、硫酸銅1～40 g/l、硫酸ニッケル 0.1～6.0 g/l、クエン酸10～20 g/l、次亜リン酸塩10～100 g/l、ホウ酸10～40 g/l、界面活性剤0.01～10 g/l
20 からなる液組成のめっき浴を用いることが望ましい。

(2) 充填材について；

- 本発明において用いる第1の充填材（A）は、金属粒子、熱硬化性の樹脂および硬化剤からなるか、あるいは金属粒子および熱可塑性の樹脂からなることが好ましく、必要に応じて溶剤を添加してもよい。このような充填材は、
25 金属粒子が含まれているため、その表面を研磨することにより金属粒子が露出し、この露出した金属粒子を介してその上に形成されるめっき膜と一体化するため、プレッシャークッカーテスト（PCT）のような過酷な高温多湿

条件での使用でも導体層との界面で剥離が発生しにくくなる。また、この充填材は、壁面に金属膜が形成されたスルーホールに充填されるので、金属イオンのマイグレーションが発生しない。

5 金属粒子としては、銅、金、銀、アルミニウム、ニッケル、チタン、クロム、すず／鉛、パラジウム、プラチナなどを使用できる。なお、これらの金属粒子の粒子径は、 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ がよい。この理由は、 $0.1\mu\text{m}$ 未満だと金属粒子表面が酸化して樹脂に対する濡れ性が悪くなり、 $50\mu\text{m}$ を超えると印刷性が悪くなるからである。また、この金属粒子の配合量は、全体量に対して30～90wt%がよい。この理由は、30wt%より少ないと、スルーホールから
10 露出する充填材を覆う導体層の密着性が悪くなり、90wt%を超えると、印刷性が悪化するからである。

樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ビスマレイミドトリアジン（BT）樹脂、FEP、PFA、PPS、PEN、PES、ナイロン、
15 アラミド、PEEK、PEKK、PETなどが使用できる。

上記金属粒子には、樹脂との密着性を改善するためにその表面に錯化剤や改質剤などで処理してもよい。また、上記樹脂には、イミダゾール系、フェノール系、アミン系などの硬化剤を使用し、溶剤としては、NMP（ノルマルメチルピロリドン）、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）
20 、グリセリン、水、1－又は2－又は3－のシクロヘキサノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、ビスフェノールA型エポキシなどが使用できる。

特に、この充填材の最適組成としては、重量比で6：4～9：1のCu粉と
25 ビスフェノールF型の無溶剤エポキシ（油化シェル製、商品名：E-807）の混合物と硬化剤の組合せ、あるいは重量比で8：2：3のCu粉とPPSとNMPの組合せが好ましい。

本発明において用いる第2の充填剤（B）は、次のようなものが好適である。即ち、この種の充填剤（B）は、スルーホール充填用樹脂組成物として、上記充填剤（A）とは区別して用いられるものであって、その要旨構成は、粒子状物質、樹脂および無機超微粉末からなることを特徴とする。

- 5 かかるスルーホール充填用樹脂組成物は、平均粒径が好ましくは1～1000 nm（より好ましくは2～100nm）の無機超微粉末を含んでいるため、スルーホール内に充填したときに、その無機超微粉末の分子間力によって形成される網目状構造が粒子状物質をトラップするので、粒子状物質の分離沈降が起こりにくくなる。その結果、その粒子状物質が充填材上のスルーホール被覆導
10 体層にアンカーとして食い込ませることができる他、その粒子状物質を溶解除去すれば充填材表面にアンカー用の凹部を形成することもでき、充填材とスルーホール被覆導体層との一体化に有効に作用する。特に、粒子状物質が金属粒子である場合は、充填材表面に金属粒子が突出し、この金属粒子とそれを被覆するスルーホール被覆導体層が一体化してその密着性を向上させる
15 ことができる。

これにより、充填材とスルーホール導体層との剝離を防止し、高温多湿条件下でも充填材とこの充填材を被覆する導体層との剝離が発生しなくなる。

- ここで、上記粒子状物質としては、金属粒子、無機粒子、樹脂粒子の中から選ばれるいずれか少なくとも1種の粒子を用いることが望ましい。金属粒子
20 としては、充填材（A）と同じものが用いられる。また、無機粒子としては、シリカ、アルミナ、ムライト、炭化珪素などを用いることができる。この無機粒子は、その表面にシランカップリング剤などの表面改質剤などを付与してもよい。さらに、樹脂粒子としては、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アミノ樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種を用いること
25 が好ましい。この理由は、充填材を構成する樹脂と密着しやすいからである。

これらの粒子状物質は、その平均粒径が0.1～30 μ mであることが好ましい。この理由は、充填材を被覆するスルーホール被覆導体層との密着性がよ

くなるからである。

また、これらの粒子状物質の配合量は、樹脂組成物の全固形分に対して30～90重量%とすることが望ましい。この理由は、密着性および印刷性を同時に確保できる範囲だからである。

- 5 次に、スルーホール充填用樹脂組成物を構成する樹脂（前記樹脂粒子とは区別される）としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂を用いることができる。

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂から選ばれるいずれか少なくとも1種の樹脂がよい。

- 10 熱可塑性樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、4フッ化エチレン6フッ化プロピレン共重合体（FEP）、4フッ化エチレンパーフロアルコキシ共重合体（PFA）等のフッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリスルホン（PSF）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、熱可塑性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリフェニレンスルホン（PPES）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリオレフィン系樹脂から選ばれるいずれか少なくとも1種がよい。

- 20 特に、スルーホールの充填に用いられる最適樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂およびノボラック型エポキシ樹脂から選ばれるいずれか少なくとも1種がよい。この理由は、ビスフェノール型エポキシ樹脂は、A型、F型などの樹脂を適宜選択することにより、希釈溶媒を使用しなくともその粘度を調整でき、またノボラック型エポキシ樹脂は、高強度で耐熱性や耐薬品性に優れ、無電解めっき液のような強塩基性溶液中でも分解せず、また熱分解しないからである。

- 25 前記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂から選ばれるいずれか少なくとも1種を用いることが望ましい。なかでも、ビスフェノールF型エポキシ樹脂

は、低粘度で無溶剤で使用する事ができるため有利である。

前記ノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂から選ばれるいずれか少なくとも1種を用いることが望ましい。

- 5 このような樹脂の中で、ノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール型エポキシ樹脂を配合して用いる場合、その配合割合は、重量比で1/1～1/100が望ましい。この理由は、粘度の著しい上昇を抑制できる範囲だからである。

- 10 なお、このような樹脂組成物に使用される硬化剤としては、イミダゾール系硬化剤、酸無水物硬化剤、アミン系硬化剤が望ましい。硬化収縮が小さいからである。硬化収縮を抑制することにより、充填材とそれを被覆する導体層との一体化してその密着性を向上させることができる。

- 15 また、このような樹脂組成物は、必要に応じて溶剤で希釈することができる。この溶剤としては、NMP（ノルマルメチルピロリドン）、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）、グリセリン、水、1-又は2-又は3-のシクロヘキサノール、シクロヘキサノン、メチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、などがある。本発明のスルーホール充填用樹脂組成物を構成する無機超微粒子（前記無機粒子とは区別される）としては、シリカ、アルミナ、炭化珪素、ムライトを用いることが望ましい。なかでもシリカが最適である。

- 20 この無機超微粒子の平均粒径は、1～1000nm、より好ましくは2～100nmとする。この理由は、粒子径が微細であるため、スルーホールの充填性を損なうことなく、また水素結合と推定される結合を網目状に形成でき、粒子状物質をトラップできる範囲だからである。

25 この無機超微粒子の配合量は、樹脂組成物の全固形分に対して0.1～5重量%とすることが望ましい。この理由は、充填性を損なうことなく、金属粒

子の沈降を防止できる範囲だからである。

- このような樹脂組成物からなる充填材は、その比抵抗を、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上とし、非導電性の充填材とする。この理由は、充填材を導電性にすると、その樹脂組成物を硬化したのち研磨する際に、研磨くずが導体回路間に付着し、ショートの原因となるからである。

また、このような樹脂組成物については、導電性を付与するには硬化収縮させる必要があるが、その硬化収縮量があまりに大きいと充填材を被覆するスルーホール被覆導体層との剥離が起こるので好ましくない。

(3) 層間樹脂絶縁層について；

- 10 本発明における層間樹脂絶縁層は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体を用い、下層を絶縁性に優れた樹脂層とし、その上層を接着性に優れた樹脂とすることができる。

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、熱硬化性ポリフェニレンエーテル (PPE) などが使用できる。

- 15 熱可塑性樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリスルホン (PSF)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、熱可塑性ポリフェニレンエーテル (PPE)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリフェニレンスルホン (PPES)、4フッ化エチレン6
20 フッ化プロピレン共重合体 (FEP)、4フッ化エチレンパーフロロアルコキシ共重合体 (PFA)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリオレフィン系樹脂などが使用できる。

- 25 熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体としては、エポキシ樹脂-PES、エポキシ樹脂-PSF、エポキシ樹脂-PPS、エポキシ樹脂-PPESなどが使用できる。

本発明では、層間樹脂絶縁層としてガラスクロス含浸樹脂複合体を用いることができる。このガラスクロス含浸樹脂複合体としては、ガラスクロス含

浸エポキシ、ガラスクロス含浸ビスマレイミドトリアジン、ガラスクロス含浸PTFE、ガラスクロス含浸PPE、ガラスクロス含浸ポリイミドなどがある。

5 また本発明において、層間樹脂絶縁層としては、無電解めっき用接着剤を用いることもできる。

この無電解めっき用接着剤としては、硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。この理由は、酸や酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面
10 に蛸つば状のアンカーからなる粗化面が形成できるからである。

上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された前記耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、③平均粒径が $2\sim 10\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末と平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④
15 平均粒径が $2\sim 10\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、⑤平均粒径が $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末と平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ を超え $2\mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粉末との混合物、⑥平均粒径が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末、から選ばれるいずれか少なくとも1種を用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。
20

この無電解めっき用接着剤で使用される耐熱性樹脂は、前述の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体を使用できる。

本発明において、基板上に形成された導体回路（スルーホール被覆導体層を含む）と層間樹脂絶縁層上に形成された導体回路は、バイアホールで接続
25 することができる。この場合、バイアホールは、めっき膜や充填材で充填してもよい。

(4) 多層プリント配線板の製造方法について；

なお、以下に述べる製造方法は、セミアディティブ法による多層プリント配線板の製造方法に関するものであるが、本発明における多層プリント配線板の製造方法については、フルアディティブ法やマルチラミネーション法、ピンラミネーション法を適用することもできる。

5 (A) スルーホールの形成

①. まず、基板にドリルで貫通孔を明け、貫通孔の壁面および銅箔表面に無電解めっきを施してスルーホールを形成する。

10 a. 基板としては、第1に、ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、ビスマレイミドートリアジン樹脂基板、フッ素樹脂基板などの樹脂基板、あるいはこれらの樹脂基板の銅張積層板、セラミック基板、金属基板などを用いることができる。特に、誘電率を考慮する場合は、両面銅張フッ素樹脂基板を用いることが好ましい。この基板は、片面が粗化された銅箔をポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂基板に熱圧着したものである。

15 b. 基板としては、第2に、多層コア基板を用いることもできる。この多層コア基板は、導体層とプリプレグとを交互に積層して形成される。例えば、ガラス繊維やアラミド繊維の布あるいは不織布に、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドートリアジン樹脂、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン等）等を含浸させてBステージとしたプリプレグを、銅箔や回路基板と交互に積層し、次いで、加熱プレスして一体化することにより形成される。なお、回路基板としては、例えば両面銅張積層板の両面にエッチングレジストを設けてエッチングすることにより銅パターンを設けたものを用いることができる。

25 c. 無電解めっきとしては銅めっきがよい。フッ素樹脂基板のようにめっきのつきまわりが悪い基板の場合は、有機金属ナトリウムからなる前処理剤（潤工社製、商品名：テトラエッチ）による処理、プラズマ処理などの表面改質を行う。

②. 次に、厚付けのために電解めっきを行う。この電解めっきとしては銅

めっきがよい。

これらの処理のなかで、無電解めっきにより粗化層を形成する場合は、銅イオン濃度、ニッケルイオン濃度、次亜リン酸イオン濃度が、それぞれ $2.2 \times 10^{-2} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.25 \text{ mol/l}$ である組成のめっき水溶液を用いることが望ましい。この範囲で析出する被膜の結晶構造は針状構造になり、アンカー効果に優れるからである。

この無電解めっき水溶液には、上記化合物に加えて錯化剤や添加剤を加えてもよい。また、 $0.01 \sim 10 \text{ g/l}$ の界面活性剤を加えてもよい。この界面活性剤としては、例えば、日信化学工業製のサーフィノール440、465、485などのアセチレン含有ポリオキシエチレン系界面活性剤を用いることが望ましい。

即ち、無電解めっきにより粗化層を形成する場合は、硫酸銅 $1 \sim 40 \text{ g/l}$ 、硫酸ニッケル $0.1 \sim 6.0 \text{ g/l}$ 、クエン酸 $10 \sim 20 \text{ g/l}$ 、次亜リン酸塩 $10 \sim 100 \text{ g/l}$ 、ホウ酸 $10 \sim 40 \text{ g/l}$ 、界面活性剤 $0.01 \sim 10 \text{ g/l}$ からなる液組成のめっき水溶液を用いることが望ましい。

③. そしてさらに、スルーホール内壁および電解めっき膜表面を粗化処理して粗化層を設ける。この粗化層には、黒化（酸化）—還元処理によるもの、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液をスプレー処理して形成したもの、あるいは銅—ニッケル—リン針状合金めっきによるものがある。

酸化還元処理により粗化層を形成する場合は、 NaOH (20 g/l)、 NaClO_2 (50 g/l)、 Na_3PO_4 (15.0 g/l) を酸化浴とし、 NaOH (2.7 g/l)、 NaBH_4 (1.0 g/l) を還元浴とすることが望ましい。

有機酸と第二銅錯体の混合水溶液を用いるエッチング処理により粗化層を形成する場合は、メック（株）製のCZ8100液に代表されるが、液中に含まれる2価の銅の酸化力を利用して銅表面を凹凸にする。

粗化層は、イオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属あるいは貴

金属の層で被覆されていてもよい。この理由は、前記金属あるいは貴金属の層は、粗化層を被覆し、層間絶縁層を粗化处理する際に導体回路の局部電極反応を防止してその導体回路の溶解を防止するからである。この層の厚さは0.01～2 μmがよい。

- 5 このような金属としては、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマスから選ばれる少なくとも1種がある。また、貴金属としては、金、銀、白金、パラジウムがある。なかでも、スズは、無電解置換めっきにより薄い層を形成でき、粗化層に追従できるため有利である。このスズの場合は、ホウフッ化スズチオ尿素、
10 塩化スズチオ尿素液を使用し、Cu—Snの置換反応により0.01～2 μm程度のSn層が形成される。一方、貴金属の場合は、スパッタや蒸着などの方法が採用される。

(2) 充填材の充填

- ①. 前記(1)で形成したスルーホール内に充填材を充填する。具体的には
15 充填材は、スルーホール部分に開口を設けたマスクを載置した基板上に、印刷法にて塗布することによりスルーホール内に充填し、その充填後、乾燥、硬化する。

- 本発明においては、上記充填材に代えて導電ペーストを用いることができる。この導電ペーストは、金属粉と樹脂からなり、必要に応じて溶剤を添加してもよい。金属粉としては、Cu、Au、Ag、Al、Ni、Pd、Pt、Ti、Cr、Sn/
20 Pbなどが使用できる。この金属粉の粒子径は、0.1～30 μmがよい。また、使用される樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素樹脂、ビスマレイミドトリアジン (BT) 樹脂、FEP、PFA、PPS、PEN、PES、ナイロン、アラミド、PEEK、PEKK、PETなどが使用できる。また溶剤
25 としては、NMP (ノルマルメチルピロリドン)、DMDG (ジエチレングリコールジメチルエーテル)、グリセリン、水、1-又は2-又は3-のシ

クロヘキサノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、ビスフェノールA型エポキシなどが使用できる。

- 5 この充填材には、金属粉と樹脂の密着力を上げるために、シランカップリング剤などの金属表面改質剤を添加してもよい。また、その他の添加剤として、アクリル系消泡剤やシリコン系消泡剤などの消泡剤、シリカやアルミナ、タルクなどの無機充填剤を添加してもよい。また、金属粒子の表面には、シランカップリング剤を付着させてもよい。

- 10 このような充填材は、例えば、以下の条件にて印刷される。即ち、テフロン製メッシュ版の印刷マスク版と45°の角スキージを用い、Cuペースト粘度：120Pa・s、スキージ速度：13mm/min、スキージ押込み量：1mmの条件で印刷する。

- ②. スルーホールからはみ出した充填材および基板の電解めっき膜表面の粗化層を研磨により除去して、基板表面を平坦化する。研磨は、ベルトサンダーやバフ研磨がよい。この研磨により、金属粒子の一部が表面に露出し、
15 この金属粒子とスルーホール被覆導体層との密着性が向上する。

(3) 導体層の形成

- ①. 前記(2)で平坦化した基板の表面に触媒核を付与した後、無電解めっき、電解めっきを施し、厚さ0.1～5μmの無電解めっき膜を形成し、さらに必要に応じて電解めっきを施して、厚さ5～25μmの電解めっき膜を設ける。
20

- 次に、めっき膜の表面に感光性のドライフィルムをラミネートし、パターンが描画されたフォトマスクフィルム（ガラス製がよい）を載置し、露光したのち現像液で現像してエッチングレジストを形成し、レジスト非形成部分をエッチングすることにより、導体回路部分および充填材を覆うスルーホール被覆導体層部分を形成する。
25

そのエッチング液としては、硫酸一過酸化水素の水溶液、過硫酸アンモニ

ウムや過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄や塩化第二銅の水溶液がよい。

- ②. そして、エッチングレジストを剝離して、独立した導体回路およびスルーホール被覆導体層とした後、その導体回路およびスルーホール被覆導体層の表面に、粗化層を形成する。

- 導体回路および充填材を覆うスルーホール被覆導体層の表面に粗化層を形成すると、その導体は、層間樹脂絶縁層との密着性に優れるので、導体回路および充填材を覆うスルーホール被覆導体層の側面と樹脂絶縁層との界面を起点とするクラックが発生しなくなる。また一方で、充填材を覆うスルーホール被覆導体層は、電氣的に接続されるバイアホールとの密着性の改善に有効に作用する。

- これらの粗化層の形成方法は、前述したとおりであり、黒化（酸化）還元処理、針状合金めっき、あるいはエッチングして形成する方法などが適用される。さらに、粗化後に、基板表面に形成した導体層に起因する凹凸を無くすため、導体回路間に樹脂を塗布して充填し、硬化する。その後、その表面を導体が露出するまで研磨して平坦化することが望ましい。このときに用いる被覆樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、イミダゾール硬化剤および無機粒子からなる樹脂を使用することが望ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂は、粘度が低く、塗布しやすいからである。特に、ビスフェノールF型エポキシ樹脂は、溶剤を使用しなくてもよいため、加熱硬化時に溶剤が揮発することに起因するクラックや剝離を防止でき、有利である。そしてさらに、研磨後に各導体表面に粗化層を設けることが望ましい。

- なお、導体層の形成方法として、以下の工程を採用することができる。
- 即ち、前記①、②の工程を終えた基板にめっきレジストを形成し、次いで、レジスト非形成部分に電解めっきを施して導体回路およびスルーホール被覆導体層部分を形成し、これらの導体上に、ホウフッ化スズ、ホウフッ化鉛、

ホウフッ化水素酸、ペプトンからなる電解半田めっき液を用いて半田めっき膜を形成した後、めっきレジストを除去し、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜および銅箔をエッチング除去して独立パターンを形成し、さらに、半田めっき膜をホウフッ酸水溶液で溶解除去して導体層を形成する。

5 (4) 層間樹脂絶縁層および導体回路の形成

①. このようにして作製した基板上導体層の上に、層間樹脂絶縁層を形成する。

層間樹脂絶縁層としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体を使用できる。また、本発明では、層間樹脂
10 絶縁材として前述した無電解めっき用接着剤を用いることができる。

層間樹脂絶縁層は、これらの樹脂の未硬化液をロールコートやカーテンコートなどを用いて塗布したり、フィルム状の樹脂を熱圧着してラミネートすることにより形成される。なお、この状態では、導体回路上の層間樹脂絶縁層の厚さが薄く、大面積を持つ導体回路上の層間樹脂絶縁層の厚さが厚くなり凹凸が発生していることが多いため、金属板や金属ロールを用い、加熱しながら押圧して、層間樹脂絶縁層の表面を平坦化することが望ましい。
15

②. 次に、この層間樹脂絶縁層に被覆される下層の導体回路との電氣的接続を確保するために層間樹脂絶縁層に開口を設ける。

この開口の穿孔は、層間樹脂絶縁層が感光性樹脂からなる場合は、露光、
20 現像処理にて行い、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂からなる場合は、レーザ光にて行う。このとき、使用されるレーザ光としては、炭酸ガスレーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザなどがある。レーザ光にて孔穿孔した場合は、デスミア処理を行ってもよい。このデスミア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩などの水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができ、また酸素プラズマ
25 マなどで処理してもよい。

③. 開口を有する層間樹脂絶縁層を形成した後、必要に応じてその表面を粗化する。

上述した無電解めっき用接着剤を層間樹脂絶縁層として使用した場合は、その絶縁層の表面を酸や酸化剤で処理して耐熱性樹脂粒子のみを選択的に溶解または分解除去して粗化する。酸としては、リン酸、塩酸、硫酸、あるいは蟻酸や酢酸などの有機酸があるが、特に有機酸を用いることが望ましい。

- 5 粗化处理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）を用いることが望ましい。

また、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を使用した場合でも、クロム酸、過マンガン酸塩などの水溶液から選ばれる酸化剤による表面粗化处理が有効である。

10 なお、酸化剤では粗化されないフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン等）などの樹脂の場合は、プラズマ処理やテトラエッチ（潤工社製の金属ナフタレン化合物）などにより表面を粗化する。

④. 次に、無電解めっき用の触媒核を付与する。

- 15 一般に触媒核は、パラジウム-錫コロイドであり、この溶液に基板を浸漬、乾燥、加熱処理して樹脂表面に触媒核を固定する。また、金属核をCVD、スパッタ、プラズマにより樹脂表面に打ち込んで触媒核とすることができる。この場合、樹脂表面に金属核が埋め込まれることになり、この金属核を中心
- 20 にめっきが析出して導体回路が形成されるため、粗化しにくい樹脂やフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン等）のように樹脂と導体回路との密着が悪い樹脂でも、密着性を確保できる。この金属核としては、パラジウム、銀、金、白金、チタン、銅およびニッケルから選ばれる少なくとも1種以上がよい。なお、金属核の量は、 $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下がよい。この量を超えると金属核を除去しなければならないからである。

- 25 ⑤. 次に、層間樹脂絶縁層の表面に無電解めっきを施し、全面に無電解めっき膜を形成する。無電解めっき膜の厚みは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より望ましくは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ である。

⑥. そして、無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。めっきレジストは、前述のように感光性樹脂フィルムをラミネートして露光、現像処理して形成される。

⑦. さらに、めっきレジスト非形成部分に電解めっきを施し、導体回路部分（バイアホール部分も含む）を厚付けする。この電解めっき膜は銅めっきがよく、5～30μmがよい。

⑧. そしてさらに、めっきレジストを剝離した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜をエッチングにて溶解除去し、独立した導体回路（バイアホールを含む）を形成する。

10 エッチング液としては、硫酸－過酸化水素の水溶液、過硫酸アンモニウムや過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄や塩化第二銅の水溶液がよい。

15 なお、このバイアホール内には、電解めっき金属を充填して、いわゆるフィールドバイアホールとすることが、層間樹脂絶縁層の平坦性を確保する上で望ましい。

以下、本発明の多層プリント配線板の好適例について図を参照して説明する。第1図は、本発明の一実施形態にかかる多層プリント配線板の断面であり、基板100の表面及び裏面にビルドアップ配線層101A、101Bが形成された構造を有する。該ビルドアップ層101A、101Bは、バイアホール102及び導体回路103の形成された層間樹脂絶縁層104と、バイアホール202及び導体回路203の形成された層間樹脂絶縁層204とからなる。

20 表面側には、ICチップの bumps（図示せず）と接続するための半田 bumps 105 が形成され、裏面側にはマザーボードの bumps（図示せず）と接続するための半田 bumps 106 が形成されている。多層プリント配線板内では、ICチップへ接続する半田 bumps 105 からの導体回路が、基板の外周方向へ向けて配線され、マザーボード側へ接続する半田 bumps 106 へ接続されている。表側のビルドアップ層101Aと裏側のビルドアップ層101Bとは、基板100

に形成されたスルーホール107 を介して接続されている。

即ち、該スルーホール107 には充填材108 が充填され、該充填材108 のスルーホール107 からの露出面を覆うようにスルーホール被覆導体層109 が形成されている。そして、この導体層109 に、上層側のバイアホール102 が接続され、該バイアホール102 に接続された導体回路103 に、上層のバイアホール202 が接続され、該バイアホール202 、あるいはバイアホール202 へ接続された導体回路203 に半田バンプ105 , 106 が形成されている。

このような構成を有する本発明にかかる多層プリント配線板は、スルーホール107 内の充填材108 の上側に形成されるスルーホール被覆導体層109 は円形に形成され、この導体層109 にバイアホール102 が直接接続されている。このように接続することで、スルーホール107 直上の領域を内層パッドとして機能せしめることでデッドスペースを無くし、しかも、従来のようにスルーホール107 からバイアホール102 へ接続するための内層パッドを付加する必要がないので、スルーホール107 のランド形状を円形とすることができる。その結果、基板100 中に設けられるスルーホール107 の配置密度を著しく高くすることによりスルーホール数を増やすことができる。

それゆえ、導体回路を基板の外周方向へ拡散させるための引き回しを表面、裏面の両方のビルドアップ層 101A、 101Bで行うことができる。また、上述したように多層プリント配線板では、表面の複数のバンプからの配線が統合されながら裏面側のバンプへ接続されるが、スルーホールを高い密度で形成することで、表側及び裏側に形成されるビルドアップ配線層 101A、 101Bで、同じペースで配線の統合を行うことができる。これにより、表側及び裏側に形成されるビルドアップ配線層 101A、 101Bの層数を常に同じにし、しかも減らすことができる。

実施例

(実施例 1)

(1) 厚さ 0.8mm のポリテトラフルオロエチレン樹脂 (以下、商品名: テフロンと略記する) 基板 1 に、基板側の片面が粗化された厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔 2 がラミネートされてなる銅張積層板 (松下電工製、商品名: R4737) を出発材料とした (第 2 図 (a) 参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、内壁面を有機金属ナトリウムからなる改質剤 (潤工社製、商品名: テトラエッチ) で処理して表面の濡れ性を改善した (第 2 図 (b) 参照)。

次に、パラジウムスズコロイドを付着させ、下記組成で無電解めっきを施して、基板全面に $2\mu\text{m}$ の無電解めっき膜を形成した。

〔無電解めっき水溶液〕

	EDTA	150	g / l
	硫酸銅	20	g / l
	HCHO	30	ml / l
15	NaOH	40	g / l
	α 、 α' - ビピリジル	80	mg / l
	PEG	0.1	g / l

〔無電解めっき条件〕

70℃ の液温度で 30 分

さらに、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜を形成した (第 2 図 (c) 参照)。

〔電解めっき水溶液〕

	硫酸	180	g / l
	硫酸銅	80	g / l
25	添加剤 (アトテックジャパン製、商品名: カバラシド GL)	1	ml / l

〔電解めっき条件〕

電流密度 1 A/dm²

時間 30分

温度 室温

5 (2) 全面に無電解銅めっき膜と電解銅めっき膜からなる導体（スルーホール 3を含む）を形成した基板を、水洗いし、乾燥した後、NaOH（10 g/l）、NaClO₂（40 g/l）、Na₃PO₄（6 g/l）を酸化浴（黒化浴）、NaOH（10 g/l）、Na₄ またはNaBH₄（6 g/l）を還元浴とする酸化還元処理に供し、そのスルーホール 3を含む導体の全表面に粗化層 4を設けた（第2図(d) 参照）。

10 (3) 次に、平均粒径10 μmの銅粒子／ビスフェノールF型エポキシ樹脂／イミダゾール硬化剤＝70/25/5（重量比）からなる充填材 5を、スルーホール 3にスクリーン印刷によって充填し、乾燥、硬化させた。そして、導体上面の粗化層 4およびスルーホール 3からはみ出した充填材 5を、#600 のベルト研磨紙（三共理化学製）を用いたベルトサンダー研磨により除去し、さら
15 らにこのベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行い、基板表面を平坦化した（第2図(e) 参照）。

(4) 前記(3) で平坦化した基板表面に、パラジウム触媒（アトテック製）を付与し、常法に従って無電解銅めっきを施すことにより、厚さ 0.6 μmの無電解銅めっき膜 6を形成した（第2図(f) 参照）。

20 (5) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15 μmの電解銅めっき膜 7を形成し、導体回路となる部分およびスルーホール 3に充填された充填材 5を覆うスルーホール被覆導体層となる部分を厚付けした。

〔電解めっき水溶液〕

硫酸 180 g/l

25 硫酸銅 80 g/l

添加剤（アトテックジャパン製、商品名：カパラシドGL）

1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度	1 A/dm ²
時間	30分
温度	室温

5 (6) 導体回路およびスルーホール被覆導体層となる部分を形成した基板の面に、市販の感光性ドライフィルムを張り付け、マスク載置して、100 mJ/cm² で露光、0.8 %炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15μmのエッチングレジスト8を形成した（第3図(a) 参照）。

10 (7) そして、エッチングレジスト8を形成していない部分のめっき膜を、硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、さらに、エッチングレジスト8を5 %KOHで剝離除去して、独立した導体回路9および充填材5を覆うスルーホール被覆導体層10を形成した（第3図(b) 参照）。

15 (8) 次に、導体回路9および充填材5を覆うスルーホール被覆導体層10の表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ 2.5μmの粗化層11を形成し、さらにこの粗化層11の表面に厚さ 0.3μmのSn層を形成した（第3図(c) 参照、Sn層については図示しない）。

その形成方法は以下の方法による。基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 8 g/l、硫酸ニッケル 0.6 g/l、クエン酸15 g/l、次亜リン酸ナトリウム29 g/l、ホウ酸31 g/l、界面活性剤 0.1 g/l の水溶液からなる pH=9 の無電解めっき浴にてめっきを施し、導体回路9および充填材5を覆うスルーホール被覆導体層10の表面にCu-Ni-P合金の粗化層11を設けた。ついで、ホウフッ化スズ 0.1 mol/l、チオ尿素 1.0 mol/l の水溶液を用い、温度50℃、pH=1.2 の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層11の表面に厚さ 0.3μmのSn層を設けた（Sn層については図示しない）。

(9) 基板の両面に、厚さ25μmのテフロンシート（デュボン製、商品名：テ

フロン^R FEP) を温度 200℃、圧力20kg/cm² で積層した後、290℃でアニーリングして層間樹脂絶縁層12を形成した(第3図(d) 参照)。

(10) 波長10.6μmの紫外線レーザにて、テフロン樹脂絶縁層12に直径25μmのバイアホール用開口13を設けた(第3図(e) 参照)。さらに、テフロン樹脂絶縁層12の表面をプラズマ処理して粗化した。プラズマ処理条件は、500W, 500mTorr, 10分である。

(11) Pdをターゲットにしたスパッタリングを、気圧 0.6Pa、温度 100℃、電力 200W、時間 1 分間の条件で行い、Pd核をテフロン樹脂絶縁層12の表面に打ち込んだ。このとき、スパッタリングのための装置は、日本真空技術(株)製のSV-4540を使用した。

打ち込まれるPd量は、20μg/cm² 以下とした。このPd量は、基板を6N塩酸水溶液に浸漬し、溶出した総Pd量を原子吸光法にて測定し、その総Pd量を露出面積で除して求めた。

(12) 前記(11)の処理を終えた基板に対して前記(1)の無電解めっきを施し、厚さ 0.7μmの無電解めっき膜14をテフロン樹脂絶縁層12の表面に形成した(第4図(a) 参照)。

(13) 前記(12)で無電解めっき膜14を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張り付け、フォトマスクフィルムを載置して、100mJ/cm²で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15μmのめっきレジスト16を設けた(第4図(b) 参照)。

(14) さらに、前記(1)の電解めっきを施して、厚さ15μmの電解めっき膜15を形成し、導体回路9の部分の厚付け、およびバイアホール17の部分のめっき充填を行った(第4図(c) 参照)。

(15) そしてさらに、めっきレジスト16を5%KOHで剝離除去した後、そのめっきレジスト16下の無電解めっき膜14を硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、無電解銅めっき膜14と電解銅めっき膜15からなる厚さ16μmの導体回路9'(フィールドビア17を含む)を形成して、多

層プリント配線板を製造した（第4図(d) 参照）。

（実施例2） 多層コア基板

5 (1) 厚さ 0.5mmの両面銅張積層板1'を用意し、まず、この両面にエッチングレジストを設け、硫酸－過酸化水素水溶液でエッチング処理し、導体回路を有する基板を得た。次いで、この基板の両面に、ガラスエポキシブリブ
レグと銅箔2を順次に積層し、温度 165～170℃、圧力20kg/cm² で加圧プレスして、多層コア基板1'を作製した（第5図(a) 参照）。

10 (2) 次に、多層コア基板1'に直径 300μmの貫通孔をドリルで削孔し（第5図(b) 参照）、次いで、パラジウムスズコロイドを付着させ、実施例1と同じ組成の無電解めっきを施して、基板全面に2μmの無電解めっき膜を形成した。

次に、やはり実施例1と同じ条件で電解銅めっきを施し、厚さ15μmの電解銅めっき膜3を形成した（第5図(c) 参照）。

15 (3) 次に、実施例1と同じようにしてスルーホールを含む導体3の全表面に粗化層4を設けた（第5図(d) 参照）。

(4) 次に、実施例1と同じように、平均粒径10μmの銅粒子を含む充填材5（タツタ電線製の非導電性穴埋め銅ペースト、商品名：DDペースト）をスルーホール3に充填し、そして、基板表面を平坦化した（第5図(e) 参照）。

20 (5) 次に、実施例1と同じように、前記(4)で平坦化した基板表面に無電解銅めっき膜6を形成した（第5図(f) 参照）。

(6) 次に、実施例1と同じように、前記(2)の条件に従って電解銅めっきを施し、厚さ15μmの電解銅めっき膜7を形成し、導体回路9およびスルーホール被覆導体層10（円形のスルーホールランドとなる）となる部分を形成した。

25 (7) 次に、実施例1と同じように、導体回路9および導体層10となる部分を形成した基板の両面に、エッチングレジスト8を形成した（第6図(a) 参照）。

(8) 次に、実施例 1 と同じように、エッチングレジスト 8 を形成してない部分のめっき膜を剝離除去して、独立した導体回路 9 および充填材 5 を覆うスルーホール被覆導体層 10 を形成した (第 6 図 (b) 参照)。

(9) 次に、実施例 1 と同じように、導体回路 9 および充填材 5 を覆う即ち、
5 スルーホール被覆導体層 10 の表面に粗化層 11 を形成した。

(10) 次に、無電解めっき用接着剤 A、及び絶縁剤 B を以下の方法で調製した。

A. 上層の無電解めっき用接着剤 A の調製

①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製、分子量 2500) の 25
10 % アクリル化物を 35 重量部 (固形分 80%)、感光性モノマー (東亜合成製、アロニックス M315) 3.15 重量部、消泡剤 (サンノブコ製、S-65) 0.5 重量部、NMP を 3.6 重量部を攪拌混合した。

②. ポリエーテルスルホン (PES) 12 重量部、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成製、ポリマーボール) の平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のものを 7.2 重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを 3.09 重量部、を混合した後、さらに NMP 30 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。
15

③. イミダゾール硬化剤 (四国化成製、2E4MZ-CN) 2 重量部、光開始剤 (チバガイギー製、イルガキュア I-907) 2 重量部、光増感剤 (日本化薬製、DETX-S) 0.2 重量部、NMP 1.5 重量部を攪拌混合した。

20 これらを混合して上層の無電解めっき用接着剤組成物 A を調製した。

B. 下層の無電解めっき用絶縁剤 B の調製

①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製、分子量 2500) の 25
25 % アクリル化物を 35 重量部 (固形分 80%)、感光性モノマー (東亜合成製、アロニックス M315) 4 重量部、消泡剤 (サンノブコ製、S-65) 0.5 重量部、NMP を 3.6 重量部を攪拌混合した。

②. ポリエーテルスルホン (PES) 12 重量部、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成製、ポリマーボール) の平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを 14.49 重量部、を混

合した後、さらにNMP 20重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。

③. イミダゾール硬化剤（四国化成製、2B4MZ-CN）2重量部、光開始剤（チバガイギー製、イルガキュア 1-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、DETX-S）0.2重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合した。

5 これらを混合して下層の無電解めっき用絶縁剤Bを調製した。

(11) 基板の両面に、まず、前記(10)で調製した無電解めっき用絶縁剤B（粘度 $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）をロールコートを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分の乾燥を行い、次いで、無電解めっき用接着剤A（粘度 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）をロールコートを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分の乾燥を行い、厚さ $40 \mu\text{m}$ の接着剤層12（2層構造）を形成した（第6図(d) 参照、但し、接着剤層の2層構造は省略して図示した）。
10 (12) 接着剤層12を形成した基板の両面に、 $85 \mu\text{m} \phi$ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により $500 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。これをDMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）溶液でスプレー現像することにより、接着剤層に $85 \mu\text{m} \phi$ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯により $3000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、100℃で1時間、その後150℃で5時間の加熱処理をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口（バイアホール形成用開口13）を有する厚さ $35 \mu\text{m}$ の層間絶縁材層（接着剤層）12を形成した（第6
15 図(e) 参照）。なお、バイアホールとなる開口には、スズめっき層を部分的に露出させた。

(13) バイアホール形成用開口13を形成した基板を、クロム酸に20分間浸漬し、接着剤層表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層12の表面を $R_{\text{max}}=1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の深さで粗化し、その後、中和溶液（シブレイ社製）に浸漬してから水洗した。
20

(14) 接着剤層表面の粗化（粗化深さ $3.5 \mu\text{m}$ ）を行った基板に対し、パラジウム触媒（アトテック製）を付与することにより、接着剤層12およびバイ

アホール用開口13の表面に触媒核を付与した。

(15) 前記(2)と同じ組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ $0.6\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜14を形成した(第7図(a)参照)。このとき、無電解銅めっき膜14は薄いために、この無電解めっき膜14の表面には、
5 接着剤層12の粗化面に追従した凹凸が観察された。

(16) 市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜14に張り付け、マスクを載置して、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\mu\text{m}$ のめっきレジスト16を設けた(第7図(b)参照)。

(17) 次いで、前記(6)の条件に従って電解銅めっきを施し、厚さ $15\mu\text{m}$ の
10 電解銅めっき膜15を形成し、導体回路の厚付け、およびバイアホールの厚付けを行った(第7図(c)参照)。

(18) めっきレジスト16を5%KOHで剝離除去した後、そのめっきレジスト16下の無電解めっき膜15を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜14と電解銅めっき膜15からなる厚さ $16\mu\text{m}$
15 の導体回路(バイアホールを含む)を形成し、片面3層の多層プリント配線板とした(第7図(d)参照)。なお、接着剤層12の粗化面に残っているPdをクロム酸(800g/l)に1~10分浸漬して除去した。

このようにして製造した多層プリント配線板では、多層コア基板のスルーホールのランド形状が真円となり、ランドピッチを $600\mu\text{m}$ 程度にできるため、スルーホールを密集して形成でき、スルーホールの高密度化が容易に達成できる。しかも、基板中のスルーホール数を増やすことができるので、多層コア基板内の導体回路との電氣的接続をスルーホールを介して十分に確保することができる。

(実施例3)

25 スルーホールに銅ペーストを充填したが、その銅ペーストのスルーホールからの露出面を覆うスルーホール被覆導体層10を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。この方法では、レー

ザ光で樹脂絶縁層に開口を設ける際に、銅ペーストの表面まで除去されやすく、窪みが発生する場合があった。

(実施例 4)

5 充填材として下記の組成物を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (油化シェル製、E-807)	100 重量部
イミダゾール硬化剤 (四国化成製、2B4MZ-CN)	5 重量部
粒子径 15 μ m 以下の銅粉 (福田金属箔粉工業製、SCR-Cu-15)	735 重量部
アエロジル (井200)	10 重量部
10 消泡剤 (サンノプロ製、ペレノール S 4)	0.5 重量部

(比較例 1)

充填材として金属粒子を含まないビスフェノール F 型エポキシ樹脂をスルーホール内に充填したこと以外は、実施例 1 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

15 (比較例 2)

スルーホールにエポキシ樹脂を充填し、そのスルーホールから露出したエポキシ樹脂表面を、クロム酸で粗化した後に導体層で被覆したこと以外は、実施例 1 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

(比較例 3)

20 スルーホール内壁の導体表面に粗化層を設けなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

(結果)

25 このようにして製造した実施例および比較例の多層プリント配線板について、 $-55^{\circ}\text{C} \times 15$ 分、常温 $\times 10$ 分、 $125^{\circ}\text{C} \times 15$ 分で 1000 回のヒートサイクル試験を実施した。

また、湿度 100%、温度 121°C 、圧力 2 気圧の条件下で 200 時間の PCT 試験 (pressure cooker test) を実施し、スルーホール間の銅マイグレーション

ヨンの有無を観察した。

その結果、本発明実施例 1～4 の多層プリント配線板によれば、スルーホール
の直上にバイアホールを形成できるので容易に高密度化を実現でき、し
かもヒートサイクル試験や PCT 試験においても、充填材とスルーホール内
5 壁導体、あるいはスルーホール被覆導体との剥離は認められず、クラックお
よびマイグレーションは観察されなかった。

これに対し、比較例 1 の多層プリント配線板では、テフロン基板中のガラ
スクロスに沿って銅の拡散（マイグレーション）が観察された。また、比較
例 2 および 3 の多層プリント配線板では、スルーホール付近に被覆した導体
10 層の剥離が観察された。

（実施例 5）

(1) 厚さ 0.8mm の BT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂基板 1 に片面粗
化された 18 μ m の銅箔 2 がラミネートされている銅張積層板を出発材料とし
た（第 2 図(a) 参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔し（第 2 図(b)
15 参照）、ついでパラジウムスズコロイドを付着させ、実施例 1 と同じ組成
および条件にて無電解めっきを施した。

ついで、実施例 1 と同じ条件で電解銅めっきを施し、厚さ 15 μ m の電解銅
めっき膜を形成した（第 2 図(c) 参照）。

(2) 次に、全面に無電解銅めっき膜と電解銅めっき膜からなる導体（スルー
ホールを含む）を形成した基板を、実施例 1 と同じ条件で酸化還元処理し、
20 そのスルーホール 3 を含む導体の全表面に粗化層 4 を設けた（第 2 図(d)-参
照）。

〔スルーホール充填用樹脂組成物の調製〕

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート 152）
25 3.5 重量部、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート
807）14.1 重量部、平均粒子径 14nm のシリカ超微粒子（アエロジル R 202）
1.0 重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、2B4MZ-CN）1.2 重量部、平

均粒子径 $15\mu\text{m}$ の銅粉 100重量部を3本ロールにて混練し、その混合物の粘度を $22\pm 1^\circ\text{C}$ で $200\sim 300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に調整して、スルーホール充填用樹脂組成物(充填材)5を調製した。

5 (3) 調製した充填材5を、スルーホール3内にスクリーン印刷によって充填し、乾燥した後、 80°C 、 100°C 、 120°C でそれぞれ1時間づつ、さらに 150°C で1時間の加熱により硬化させた。

そして、導体上面の粗化面およびスルーホール3からはみ出した充填材5を、 $\#400$ のベルト研磨紙(三共理化学製)を用いたベルトサンダー研磨により除去し、さらに、このベルトサンダー研磨による傷を取り除くために、
10 アルミナ砥粒やSiC砥粒によるバフ研磨を行い、基板表面を平坦化した(第2図(e)参照)。

(4) 前記(3)で平坦化した基板表面に、パラジウム触媒(アトテック製)を付与し、前記(1)と同じ条件で無電解銅めっきを施すことにより、厚さ $0.6\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜6を形成した(第2図(f)参照)。

15 (5) ついで、前記(1)と同じ条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜7を形成し、導体回路9となる部分の厚付け、およびスルーホール3に充填された充填材5を覆う導体層(円形のスルーホールランド)10となる部分を形成した。

(6) 導体回路9および導体層10となる部分を形成した基板の両面に、実施例
20 1と同じようにして、厚さ $15\mu\text{m}$ のエッチングレジスト8を形成した(第3図(a)参照)。

(7) そして、エッチングレジスト8を形成してない部分のめっき膜を、硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチング液で溶解除去して、さらにエッチングレジスト8を5%KOHで剝離除去して、独立した導体回路9および充填材5を覆うスルーホール被覆導体層10を形成した(第3図(b)参照)。さらに、酸化還元処理して側面を含む導体表面を前記(2)と同様にして粗化処理した。

〔樹脂充填剤の調製〕

①. ビスフェノールF型エポキシモノマー（油化シェル製、分子量310, YL98 3U） 100重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ で SiO_2 球状粒子（アドマテック製、CRS 1101-CE、ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚み（ $15\mu\text{m}$ ）以下とする） 170重量部、レベリング剤（サンノブコ製、ペレノールS4） 1.5重量部を 3本ロールにて混練して、その混合物の粘度を $23\pm 1^\circ\text{C}$ で45,000～49,000 cps に調整した。

②. イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN） 6.5 重量部。

これらを混合して層内樹脂絶縁剤12を調製した。

(8) 調製した層間樹脂絶縁剤12を、基板の片面にスクリーン印刷にて塗布することにより、導体回路9またはスルーホール被覆導体層10の隙間に充填し、 70°C 、20分間で乾燥させ、他方の面についても同様にして樹脂充填剤12を導体回路9または導体層10の間に充填し、 70°C 、20分間で乾燥させた。即ち、この工程により、この層間樹脂絶縁剤12が内層銅パターン間に充填される。

(9) 前記(8)の処理を終えた基板の片面を、 $\#400$ のベルト研磨紙（三共理化学製）を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン9、10の表面に層間樹脂絶縁剤12aが残らないように研磨し、次いで、前記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。

次いで、 100°C で1時間、 120°C で3時間、 150°C で1時間、 180°C で7時間の加熱処理を行って層間樹脂絶縁剤12を硬化した。

このようにして、導体回路9またはスルーホール被覆導体層10の間に充填された層間樹脂絶縁剤12の表層部および導体回路9またはスルーホール被覆導体層10上面の粗化層11を除去して基板両面を平滑化し、層間樹脂絶縁剤12と導体回路9またはスルーホール被覆導体層10の側面とが粗化層11を介して強固に密着した基板を得た。即ち、この工程により、層間樹脂絶縁剤12の表

面と内層銅パターンの表面が同一平面となる。ここで、充填した硬化樹脂の Tg 点は 155.6 °C、線熱膨張係数は $44.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。

- (10) 次に、導体回路 9 および充填材 5 の表面を覆うスルーホール被覆導体層 10 の表面に Cu-Ni-P 合金からなる厚さ $2.5 \mu\text{m}$ の粗化層 11 を形成し、さらにこの粗化層 11 の表面に厚さ $0.3 \mu\text{m}$ の Sn 層を形成した (第 3 図 (c) 参照、Sn 層については図示しない)。

その形成方法は以下のものである。即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd 触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 8 g/l 、硫酸ニッケル 0.6 g/l 、クエン酸 15 g/l 、次亜リン酸ナトリウム 29 g/l 、ホウ酸 31 g/l 、界面活性剤 0.1 g/l 、 $\text{pH}=9$ からなる無電解めっき浴にてめっきを施し、銅導体回路の表面に Cu-Ni-P 合金からなる厚さ $2.5 \mu\text{m}$ の粗化層 11 を形成した。さらに、 0.1 mol/l ホウフッ化スズ - 1.0 mol/l チオ尿素液からなる $\text{pH}=1.2$ の無電解スズ置換めっき浴に、温度 50°C で 1 時間浸漬して Cu-Sn 置換反応させ、前記粗化層の表面に厚さ $0.3 \mu\text{m}$ の Sn 層を設けた (Sn 層については図示しない)。

(11) 無電解めっき用接着剤 A、B を次のように調製した。

A. 上層用の無電解めっき用接着剤 A の調製

- ①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製、分子量 2500) の 25 % アクリル化物を 35 重量部、感光性モノマー (東亜合成製、アロニックス M315) 3.15 重量部、消泡剤 (サンノブコ製、S-65) 0.5 重量部、NMP を 3.6 重量部を攪拌混合した。
- ②. ポリエーテルスルホン (PES) 12 重量部、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成製、ポリマーボール) の平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ を 7.2 重量部、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のものを 3.09 重量部、を混合した後、さらに NMP 30 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。
- ③. イミダゾール硬化剤 (四国化成製、2B4MZ-CN) 2 重量部、光開始剤 (関

東化学製、ベンゾフェノン) 2重量部、光増感剤(保土ヶ谷化学製、EAB) 0.2重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合した。

これらを混合して上層用の無電解めっき用接着剤Aを得た。

B. 下層用の無電解めっき用絶縁性接着剤Bの調製

- 5 ①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)の25%アクリル化物を35重量部、感光性モノマー(東亜合成製、アロニックスM315) 4重量部、消泡剤(サンノプロ製、S-65) 0.5重量部、NMPを3.6重量部を攪拌混合した。
- 10 ②. ポリエーテルスルホン(PES) 12重量部、エポキシ樹脂粒子(三洋化成製、ポリマーボール)の平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを14.49重量部、を混合した後、さらにNMP 30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。
- ③. イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN) 2重量部、光開始剤(関東化学製、ベンゾフェノン) 2重量部、光増感剤(保土ヶ谷化学製、EAB) 0.2重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合した。

15 これらを混合して下層用の無電解めっき用接着剤Bを得た。

(12) まず、前記(11)で調製した無電解めっき用絶縁性接着剤B(粘度 $1.5\sim 3.2\text{ Pa}\cdot\text{s}$)と無電解めっき用接着剤A(粘度 $5\sim 20\text{ Pa}\cdot\text{s}$)を、基板の両面に、順次ロールコートを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、
20 60°C で30分間の乾燥を行い、厚さ $40\mu\text{m}$ の接着剤層12(2層構造)を形成した(第3図(d)参照)。さらに、この接着剤層12上に粘着剤を介してポリエチレンテレフタレートフィルムを貼付した。

(13) 前記接着剤層12を形成した基板の両面に、 $85\mu\text{m}\phi$ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。これをDMDG溶液でスプレー現像することにより、接着剤層12に
25 $85\mu\text{m}\phi$ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯にて $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 100°C で1時間、その後 150°C で5時間の加熱処理をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に

優れた開口（バイアホール形成用開口13）を有する厚さ $35\mu\text{m}$ の接着剤層（層間樹脂絶縁層）12を形成した（第3図(e) 参照）。なお、バイアホールとなる開口には、粗化層を部分的に露出させる。

(14) バイアホール形成用開口13を形成した基板を、クロム酸に19分間浸漬し、接着剤層表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層の表面を粗化し、その後、中和溶液（シプレイ社製）に浸漬してから水洗した。

(15) 粗面化処理（粗化深さ $3\mu\text{m}$ ）を行った基板に対し、パラジウム触媒（アトテック製）を付与することにより、接着剤層12およびバイアホール用開口13の表面に触媒核を付与した。

(16) この基板に、前記(1)と同様にして無電解銅めっきを施し、粗面全体に厚さ $0.6\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜を形成した（第4図(a) 参照）。このとき、めっき膜が薄いため無電解めっき膜表面には凹凸が観察された。

(17) 市販の感光性樹脂フィルム（ドライフィルム）を無電解銅めっき膜14に張り付け、マスクを載置して、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 0.8% 炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\mu\text{m}$ のめっきレジスト16を設けた（第4図(b) 参照）。

(18) 次に、前記(1)と同様にして電解銅めっきを施し、厚さ $15\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜15を形成し、導体回路部分およびバイアホール部分の厚付けを行った（第4図(c) 参照）。

(19) めっきレジスト16を 5% KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト16下の無電解めっき膜14を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜14と電解銅めっき膜15からなる厚さ $16\mu\text{m}$ の導体回路9（バイアホール17を含む）を形成した（第4図(d) 参照）。

(20) 前記(19)で導体回路9（バイアホール17を含む）を形成した基板を、硫酸銅 $8\text{g}/\text{l}$ 、硫酸ニッケル $0.6\text{g}/\text{l}$ 、クエン酸 $15\text{g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $29\text{g}/\text{l}$ 、ホウ酸 $31\text{g}/\text{l}$ 、界面活性剤 $0.1\text{g}/\text{l}$ からなるpH

= 9 の無電解めっき液に浸漬し、該導体回路の表面に厚さ $3 \mu\text{m}$ の銅－ニッケル－リンからなる粗化層11を形成した。このとき、粗化層11をEPMA（蛍光X線分析）で分析したところ、Cu 98mol%、Ni 1.5mol %、P 0.5 mol%の組成比を示した。

- 5 そしてさらに、その基板を水洗いし、 0.1mol/l のフッ化スズ－ 1.0mol/l のチオ尿素液からなる無電解スズ置換めっき浴に 50°C で1時間浸漬し、前記粗化層11の表面に厚さ $0.05 \mu\text{m}$ のスズ置換めっき層を形成した（但し、スズ置換めっき層については図示しない）。

- (21) 前記(12)～(20)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の層間樹脂絶縁層12と導体回路9（バイアホール17を含む）を1層積層し、多層配線基板を得た（第8図(a) 参照）。なお、ここでは、導体回路の表面に銅－ニッケル－リンからなる粗化層11を設けるが、この粗化層11表面にはスズ置換めっき層を形成しない。
- 10

- (22) 一方、DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量4000）を46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート1001）14.121重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、2B4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマーである多価アクリルモノマー（日本化薬製、R604）1.5重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄社化学製、DPB6A）3.0重量部、アクリル酸エステル重合物からなるレベリング剤（共栄社製、ポリフロ－No.75）0.36重量部を混合し、この混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）2.0重量部、光増感剤としてのEAB（保土ヶ谷化学製）0.2重量部を加え、さらにDMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）1.0重量部を加えて、粘度を 25°C で $1.4 \pm 0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整したソルダーレジスト組成物を得た。
- 15
- 20
- 25

なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器、DVL-B型）で60rpmの場合は

ローターNo. 4、6 rpm の場合はローターNo. 3によった。

(23) 前記(21)で得られた多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を20 μm の厚さで塗布した。次いで、70℃で20分間、70℃で30分間の乾燥処理を行った後、クロム層によってソルダーレジスト開口部の円パターン
5 (マスクパターン) が描画された厚さ5 mmのソーダライムガラス基板を、クロム層が形成された側をソルダーレジスト層に密着させて1000mJ/cm²の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。さらに、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件で加熱処理し、パッド部分が開口した(開口径200 μm)ソルダーレジスト層18(厚み20 μm)を形成した。

10 (24) 次に、ソルダーレジスト層18を形成した基板を、塩化ニッケル30 g/l、次亜リン酸ナトリウム10 g/l、クエン酸ナトリウム10 g/lからなるpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5 μm のニッケルめっき層19を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム2 g/l、塩化アンモニウム75 g/l、クエン酸ナトリウム50 g/l、次
15 亜リン酸ナトリウム10 g/lからなる無電解金めっき液に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層19上に厚さ0.03 μm の金めっき層20を形成した。

(25) そして、ソルダーレジスト層の開口部に、はんだペーストを印刷して200℃でリフローすることによりはんだバンプ(はんだ体)を形成し、はんだ
20 バンプを有する多層プリント配線板を製造した(第8図(b)参照)。

なお、はんだとしては、スズ-銀、スズ-インジウム、スズ-亜鉛、スズ-ビスマスなどが使用できる。

(比較例4) [シリカ超微粒子を使用しない]

スルーホール充填用樹脂組成物として、下記のものを用いたこと以外は、
25 実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェル製、エピコート152) 3.5重量部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(油化シェル製、エピコート80

7) 14.1重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN） 1.2重量部、平均粒子径 $15\mu\text{m}$ の銅粉 100重量部を3本ロールにて混練し、その混合物の粘度を $22\pm 1^\circ\text{C}$ で $200\sim 300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に調整して、スルーホール充填用樹脂組成物を調製した。

5 (実施例6) [ビスフェノール型エポキシ樹脂のみ]

スルーホール充填用樹脂組成物として、下記のものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート807）17.6重量部、平均粒子径 14nm のシリカ超微粒子（アエロジルR202）1.0重量部、
10 イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）1.2重量部、平均粒子径 $15\mu\text{m}$ の銅粉 100重量部、からなるスルーホール充填用樹脂組成物を調製した。

(実施例7) [シリカ粒子]

スルーホール充填用樹脂組成物として、下記のものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

15 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート152）3.5重量部、平均粒子径 14nm のシリカ超微粒子（アエロジルR202）1.0重量部、重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN） 1.2重量部、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のシリカ粒子 100重量部を3本ロールにて混練し、その混合物の粘度を $22\pm 1^\circ\text{C}$ で $200\sim 300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に調整して、スルーホール充填用樹脂組成物を調製した。
20

(実施例8) [エポキシ樹脂粒子]

スルーホール充填用樹脂組成物として、下記のものを用い、充填材表面を研磨した後に、クロム酸で表面から露出しているエポキシ樹脂を溶解除去したこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

25 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート152）3.5重量部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート807）14.1重量部、平均粒子径 14nm のシリカ超微粒子（アエロジルR202）1.0

重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN） 1.2重量部、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ のエポキシ樹脂粒子（三洋化成製、ポリマーボール） 100重量部を3本ロールにて混練し、その混合物の粘度を $22 \pm 1^\circ\text{C}$ で $200 \sim 300\ \text{Pa} \cdot \text{s}$ に調整して、スルーホール充填用樹脂組成物を調製した。

5 （比較例5）〔粒子状物質なし〕

スルーホール充填用樹脂組成物として、下記のものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート152） 3.5重量部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート807） 14.1重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN） 1.2重量部、平均粒子径14nmのコロイド状シリカ（アエロジルR202） 1.0重量部、からなるスルーホール充填用樹脂組成物を調製した。

このようにして製造した実施例と比較例の多層プリント配線板について、相対湿度 100%、温度 121°C 、2気圧の条件で 200時間放置するPCT（プレッシャークッカーテスト）試験を実施し、剝離等に起因するスルーホールとバイアホール間での断線の有無を確認した。また、PCT試験後に 128°C で48時間の加熱試験を実施した。

（結果）

実施例5～8の配線板では、充填材を覆う導体層の剝離、およびその剝離に起因する断線は観察されなかったのに対し、比較例4、5の配線板では、その剝離や断線、接続不良が確認された。

比較例4では、シリカ超微粉末を使用しないので、銅粉の沈降が発生し、充填材とこの充填材を覆う導体層との間で剝離を引き起こし、スルーホールとバイアホールとが断線した。

また、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の一部が硬化時の粘度低下によりスルーホール外へ流れ出して、充填材表面に凹みが発生し、この凹みに充填材を被覆する導体層を設けた場合、その導体層の中央に凹部ができてしまう。

このような基板表面を平坦化するために樹脂を塗布して研磨しても、その中央凹部に樹脂が残存してバイアホールとの接続ができなかった。

比較例 5 では、充填材の硬化体とその充填材を覆う導体層とが全く密着しておらず、スルーホールとその導体層との間に剥離が生じ、やはりスルーホールと導体層とが断線した。

さらに、PCT試験後の加熱試験では、実施例 5、6 では剥離は観察されないが、実施例 7、8 では剥離が認められた。実施例 5、6 では、銅粉が導体層と完全に一体化しているため、剥離が生じないと推定される。

10 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明にかかるプリント配線板は、ICチップを実装するパッケージ基板等として用いられる多層プリント配線板、とくにセミアディテブ法またはフルアディテブ法によって製造される多層プリント配線板に対して有用であり、また、樹脂組成物はプリント配線板のスルーホールのみならず層間樹脂絶縁層としての利用も可能である。

請求の範囲

1. スルーホールを設けてなる基板上に、層間樹脂絶縁層を介して導体回路が形成されていると共に、そのスルーホールは充填材にて塞がれた構造を有する多層プリント配線板において、
5 前記スルーホールの内壁が粗化されていることを特徴とする多層プリント配線板。
2. 前記充填材は、金属粒子と、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂からなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層プリント配線板。
- 10 3. 前記充填材は、粒子状物質、樹脂および無機超微粉末からなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層プリント配線板。
4. 前記充填材は、金属粒子を含む非導電性組成物であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の多層プリント配線板。
- 15 5. 前記粒子状物質は、金属粒子、無機粒子、樹脂粒子の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の多層プリント配線板。
6. 前記樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の多層プリント配線板。
- 20 7. 前記基板が、導体層とプリプレグを交互に積層して形成される多層コア基板であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層プリント配線板。
8. 前記基板に形成されるスルーホールのピッチ間隔が700 μm 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層プリント配線板。
- 25 9. 前記基板の両面に形成されるビルドアップ配線層は、両面の層数が等しくかつ、基板の外周方向へ拡散させて配線したことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層プリント配線板。

10. スルーホールを設けてなる基板上に、層間樹脂絶縁層を介して導体回路が形成されていると共に、そのスルーホールは充填材にて塞がれた構造を有する多層プリント配線板において、
- 5 前記スルーホール内充填材の露出部分が、スルーホール被覆導体層にて覆われていることを特徴とする多層プリント配線板。
11. 前記スルーホールの内壁が粗化されていることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の多層プリント配線板。
12. 前記スルーホール被覆導体層の表面には、粗化層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の多層プリント配線板。
- 10 13. 前記充填材は、金属粒子と、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂からなることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の多層プリント配線板。
14. 前記充填材は、粒子状物質、樹脂および無機超微粉末からなることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の多層プリント配線板。
- 15 15. 前記充填材は、金属粒子を含む非導電性組成物であることを特徴とする請求の範囲第14項に記載の多層プリント配線板。
16. 前記粒子状物質は、金属粒子、無機粒子、樹脂粒子の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第14項に記載の多層プリント配線板。
- 20 17. 前記樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第14項に記載の多層プリント配線板。
18. 前記基板が、導体層とプリプレグを交互に積層して形成される多層コア基板であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の多層プリント配線板。
- 25 19. 前記基板に形成されるスルーホールのピッチ間隔が700 μm 以下であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の多層プリント配線板。
20. 前記基板の両面に形成されるビルドアップ配線層は、両面の層数が等

しくかつ、基板の外周方向へ拡散させて配線したことを特徴とする請求の範囲第10項に記載の多層プリント配線板。

2 1. スルーホールを設けてなる基板上に、層間樹脂絶縁層を介して導体回路が形成されていると共に、そのスルーホールは充填材にて塞がれた構造を有する多層プリント配線板において、

前記スルーホール内充填材の露出部分が、スルーホール被覆導体層にて覆われていると共に、このスルーホール被覆導体層にはその直上に形成したバイアホールが接続されていることを特徴とする多層プリント配線板。

2 2. 前記スルーホールの内壁が粗化されていることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の多層プリント配線板。

2 3. 前記スルーホール被覆導体層の表面には、粗化層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の多層プリント配線板。

2 4. 前記充填材は、金属粒子と、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂からなることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の多層プリント配線板。

2 5. 前記充填材は、粒子状物質、樹脂および無機超微粉末からなることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の多層プリント配線板。

2 6. 前記充填材は、金属粒子を含む非導電性組成物であることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の多層プリント配線板。

2 7. 前記粒子状物質は、金属粒子、無機粒子、樹脂粒子の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の多層プリント配線板。

2 8. 前記樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の多層プリント配線板。

2 9. 前記基板が、導体層とプリプレグを交互に積層して形成される多層コア基板であることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の多層プリント配線板。

30. 前記基板に形成されるスルーホールとのピッチ間隔が700 μ m以下であることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の多層プリント配線板。
31. 前記基板の両面に形成されるビルドアップ配線層は、両面の層数が等しくかつ、基板の外周方向に拡散させて配線したことを特徴とする請求の範囲第21項に記載の多層プリント配線板。
- 5 32. 少なくとも下記①～④の工程、即ち、
- ① 基板の両面に無電解めっき、またはさらに電気めっきによって導体層とスルーホールとを形成する工程、
- ② 前記スルーホールの内壁に粗化層を形成する工程、
- 10 ③ 内壁に粗化層を有するスルーホール内に充填材を充填して塞ぐ工程、
- ④ 層間樹脂絶縁層を形成したのち無電解めっき、またはさらに電解めっきを施して導体回路を形成する工程、
- を含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。
33. 前記スルーホール内壁粗化の工程は、酸化還元処理する方法、有機酸と第2銅錯体との混合水溶液で処理する方法、銅-ニッケル-りんからなる針状3元合金をめっき処理する方法のいずれかの方法によって粗化することを特徴とする請求の範囲第32項に記載の製造方法。
- 15 34. 前記充填材の充填工程は、スルーホール内に、金属粒子と、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂とからなる充填材を充填し、乾燥し硬化させる処理であることを特徴とする請求の範囲第32項に記載の製造方法。
- 20 35. 前記充填材の充填工程は、スルーホール内に、粒子状物質、樹脂および無機超微粉末からなる充填材を充填し、乾燥し硬化させる処理であることを特徴とする請求の範囲第32項に記載の製造方法。
36. 前記充填材の充填工程は、スルーホール内に、金属粒子を含む非導電性組成物からなる充填材を充填し、乾燥し硬化させる処理であることを特徴とする請求の範囲第35項に記載の製造方法。
- 25 37. 前記粒子状物質は、金属粒子、無機粒子、樹脂粒子の中から選ばれる

いずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第35項に記載の製造方法。

38. 前記樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第35項に記載の製造方法。

39. 少なくとも下記①～④の工程、即ち、

① 基板の両面に無電解めっき、またはさらに電解めっきによって導体層とスルーホールとを形成する工程、

② スルーホール内に充填材を充填して塞ぐ工程、

③ スルーホール上の充填材が露出した部分に、無電解めっき、またはさらに電解めっきを施してスルーホール被覆導体層を形成する工程、

④ 層間樹脂絶縁層を形成したのち無電解めっき、またはさらに電解めっきによって導体回路を形成する工程、

を含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

40. 前記スルーホールは、その内壁に粗化層を形成しておくことを特徴とする請求の範囲第39項に記載の製造方法。

41. 前記スルーホール内壁の粗化は、酸化還元処理する方法、有機酸と第二銅錯体との混合水溶液で処理する方法、銅-ニッケル-りんからなる針状三元合金をめっき処理する方法のいずれかの方法によって行うことを特徴とする請求の範囲第40項に記載の製造方法。

42. 前記充填材の充填工程は、スルーホール内に、金属粒子と、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂とからなる充填材を充填し、乾燥し硬化させる処理であることを特徴とする請求の範囲第39項に記載の製造方法。

43. 前記充填材の充填工程は、スルーホール内に、粒子状物質、樹脂および無機超微粉末からなる充填材を充填し、乾燥し硬化させる処理であることを特徴とする請求の範囲第39項に記載の製造方法。

44. 前記充填材の充填工程は、スルーホール内に、比抵抗が $1 \times 10^6 \Omega \cdot$

cm² 以上である金属粒子を含む非導電性組成物からなる充填材を充填し、乾燥し硬化させる処理であることを特徴とする請求の範囲第43項に記載の製造方法。

4 5. 前記粒子状物質は、金属粒子、無機粒子、樹脂粒子の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第43項に記載の製造方法。

4 6. 前記樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第43項に記載の製造方法。

10 4 7. スルーホール被覆導体層の形成工程は、平坦化した基板表面に触媒核を付与したのち無電解めっき、またはさらに電解めっきを施し、その後スルーホール直上ならびに導体回路形成部分にエッチングレジストを形成し、次いでエッチングレジスト非形成部分の上記めっき層を除去し、さらにスルーホール被覆導体層と導体回路部分の上記エッチングレジストを剝離することにより行うことを特徴とする請求の範囲第39項に記載の製造方法。

15 4 8. スルーホール被覆導体層の形成工程は、平坦化した基板表面にまず所定の位置にめっきレジストを形成してから該レジスト非形成部分に電解めっきを施すことにより、スルーホール被覆導体層と導体回路とを形成し、その後上記めっきレジストをその下層のめっき膜と共にエッチング除去することにより形成する工程であることを特徴とする請求の範囲第39項に記載の製造方法。

20 4 9. スルーホール被覆導体層を形成する工程には、スルーホール被覆導体層の表面を酸化還元処理する方法、有機酸と第2銅錯体との混合水溶液で処理する方法、銅-ニッケル-りんからなる針状3元合金をめっき処理する方法のいずれかの方法によって粗化する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第39項に記載の製造方法。

25 5 0. 少なくとも下記①～⑥の工程、即ち、

- ① 基板の両面に無電解めっき、またはさらに電解めっきによって導体層とスルーホールとを形成する工程、
- ② 前記スルーホールの内壁に粗化層を形成する工程、
- ③ 内壁に粗化層を有するスルーホール内に充填材を充填して塞ぐ工程、
- 5 ④ スルーホール上の充填材が露出した部分に、無電解めっき、またはさらに電解めっきを施してスルーホール被覆導体層を形成する工程、
- ⑤ 層間樹脂絶縁層を形成する工程、
- ⑥ スルーホール直上の前記層間樹脂絶縁層に、バイアホールおよび導体回路を形成すると共に、そのバイアホールと前記スルーホール被覆導体層とを接続する工程、
- 10 ⑦ ①～⑥を含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。
- 5 1. 前記スルーホール内壁粗化の工程は、酸化還元処理する方法、有機酸と第2銅錯体との混合水溶液で処理する方法、銅-ニッケル-りんからなる針状3元合金をめっき処理する方法のいずれかの方法によって粗化することを特徴とする請求の範囲第50項に記載の製造方法。
- 15 5 2. 前記充填材の充填工程は、スルーホール内に、金属粒子と、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂とからなる充填材を充填し、乾燥し硬化させる処理であることを特徴とする請求の範囲第50項に記載の製造方法。
- 5 3. 前記充填材の充填工程は、スルーホール内に、粒子状物質、樹脂および無機超微粉末からなる充填材を充填し、乾燥し硬化させる処理であることを特徴とする請求の範囲第50項に記載の製造方法。
- 20 5 4. 前記充填材の充填工程は、スルーホール内に、金属粒子を含む非導電性組成物からなる充填材を充填し、乾燥し硬化させる処理であることを特徴とする請求の範囲第50項に記載の製造方法。
- 25 5 5. 前記粒子状物質は、金属粒子、無機粒子、樹脂粒子の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第53項に記載の製造方法。

- 5 6. 前記樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第53項に記載の製造方法。
- 5 7. スルーホール被覆導体層の形成工程は、平坦化した基板表面に触媒核を付与したのち無電解めっき、またはさらに電解めっきを施し、その後スルーホール直上ならびに導体回路形成部分にエッチングレジストを形成し、次いでエッチングレジスト非形成部分の上記めっき層を除去し、さらにスルーホール被覆導体層と導体回路部分の上記エッチングレジストを剝離することにより行うことを特徴とする請求の範囲第50項に記載の製造方法。
- 10 5 8. スルーホール被覆導体層の形成工程は、平坦化した基板表面にまず所定の位置にめっきレジストを形成してから該レジスト非形成部分に電解めっきを施すことにより、スルーホール被覆導体層と導体回路とを形成し、その後上記めっきレジストをその下層のめっき膜と共にエッチング除去することにより形成する工程であることを特徴とする請求の範囲第50項に記載の製造方法。
- 15 5 9. スルーホール被覆導体層を形成する工程には、スルーホール被覆導体層の表面を酸化還元処理する方法、有機酸と第2銅錯体との混合水溶液で処理する方法、銅-ニッケル-りんからなる針状3元合金をめっき処理する方法のいずれかの方法によって粗化する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第50項に記載の製造方法。
- 20 6 0. スルーホール被覆導体層の直上に層間樹脂絶縁層を介してバイアホールを形成する工程は、バイアホール用開口を有する層間樹脂絶縁層を粗化するか、粗化することなく直接触媒核を付与したのち、無電解めっき、またはさらに電解めっきを施し、その後バイアホールおよび導体回路部分を残すエッチング処理によって形成することを特徴とする請求の範囲第50項に記載の製造方法。
- 25 6 1. 粒子状物質、樹脂および無機超微粉末からなることを特徴とするプリ

ント配線板のスルーホール充填用樹脂組成物。

6 2. 金属粒子を含む非導電性組成物であることを特徴とする請求の範囲第61項に記載のスルーホール用樹脂組成物。

5 6 3. 前記粒子状物質は、金属粒子、無機粒子、樹脂粒子の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第61項に記載のスルーホール充填用樹脂組成物。

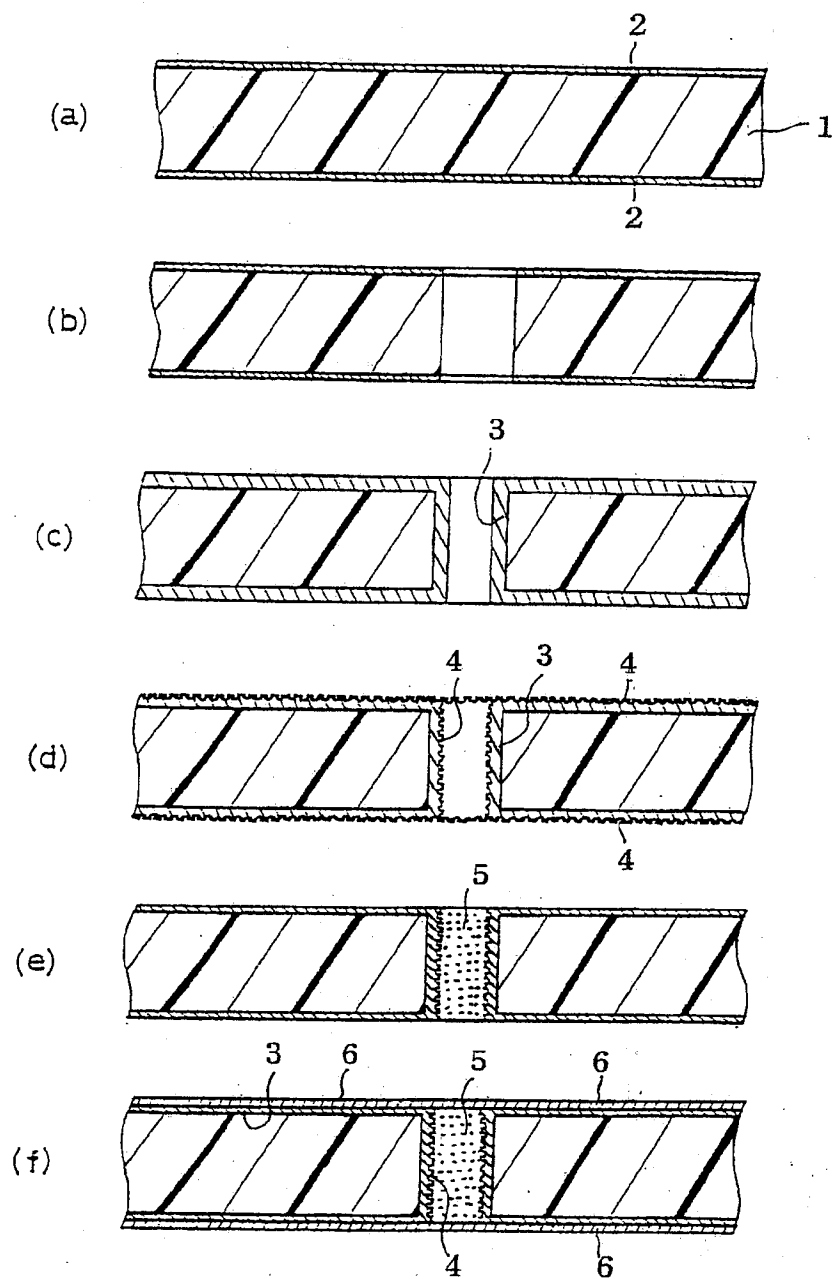
6 4. 前記樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第61項に記載のスルーホール充填用樹脂組成物。

10 6 5. 前記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第64項に記載のスルーホール充填用樹脂組成物。

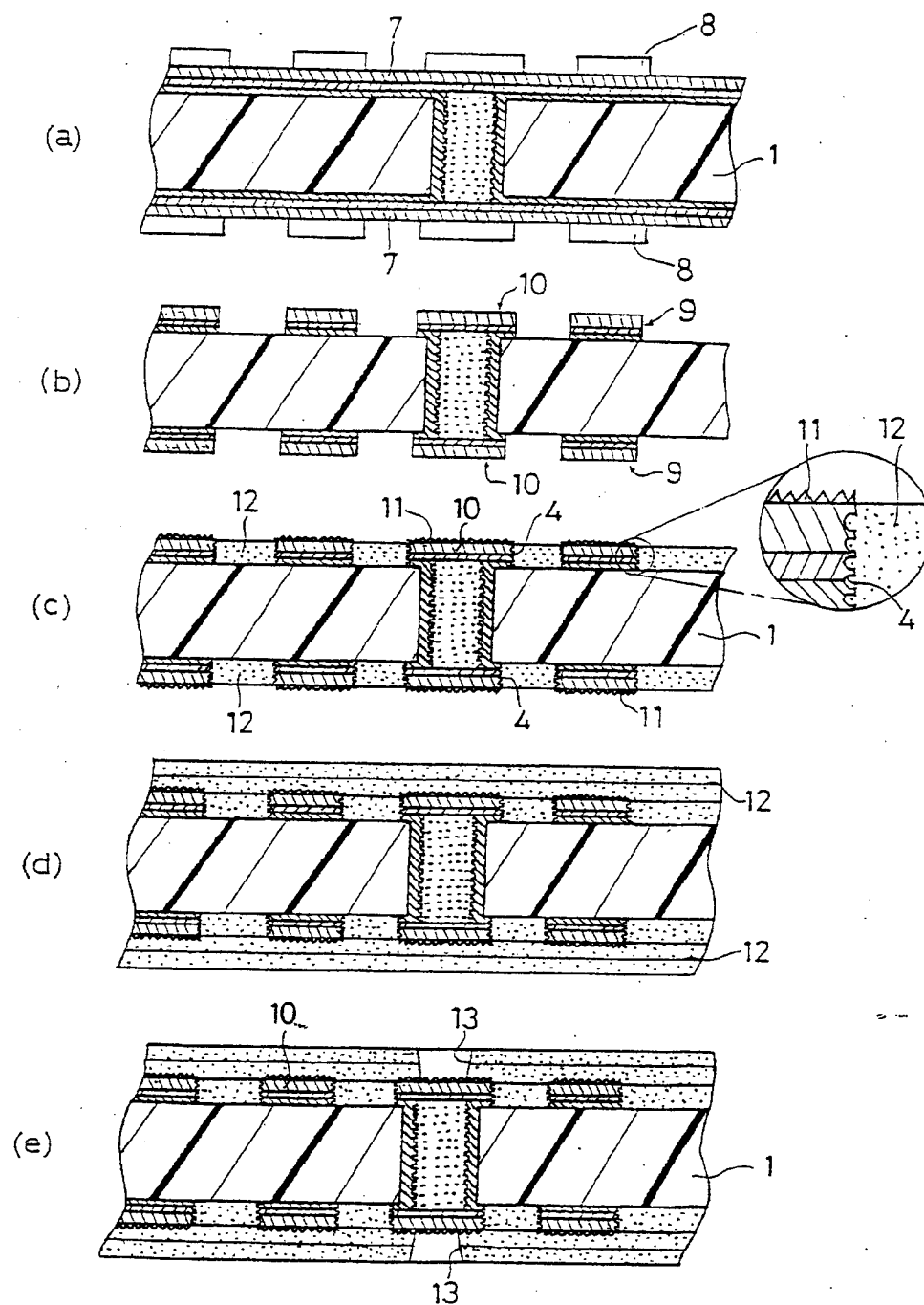
15 6 6. 前記ノボラック型エポキシ樹脂は、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求の範囲第64項に記載のスルーホール充填用樹脂組成物。

20 6 7. 前記ノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール型エポキシ樹脂の配合割合は、重量比で1/1～1/100であることを特徴とする請求の範囲第64項に記載のスルーホール充填用樹脂組成物。

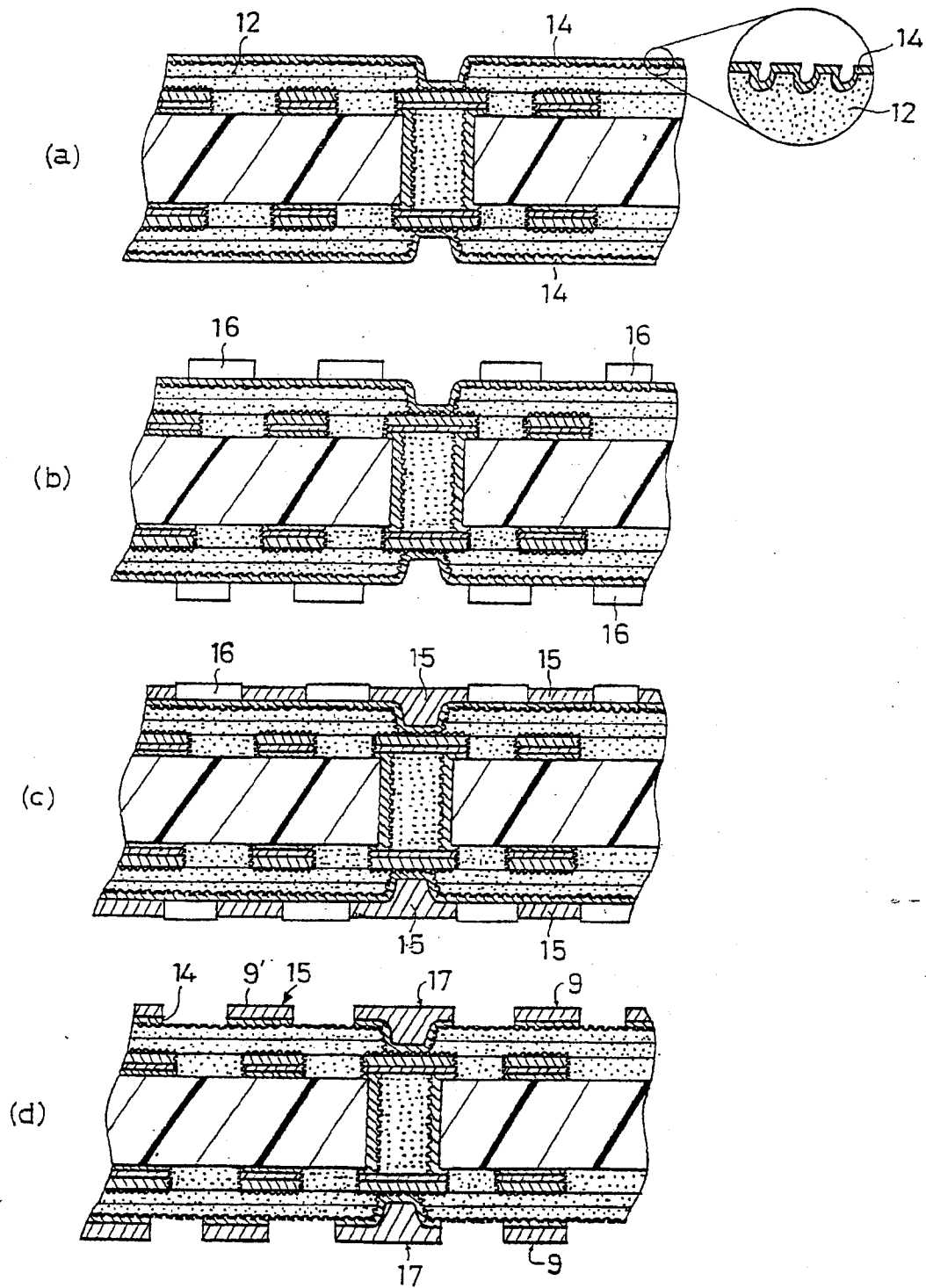
第 2 図



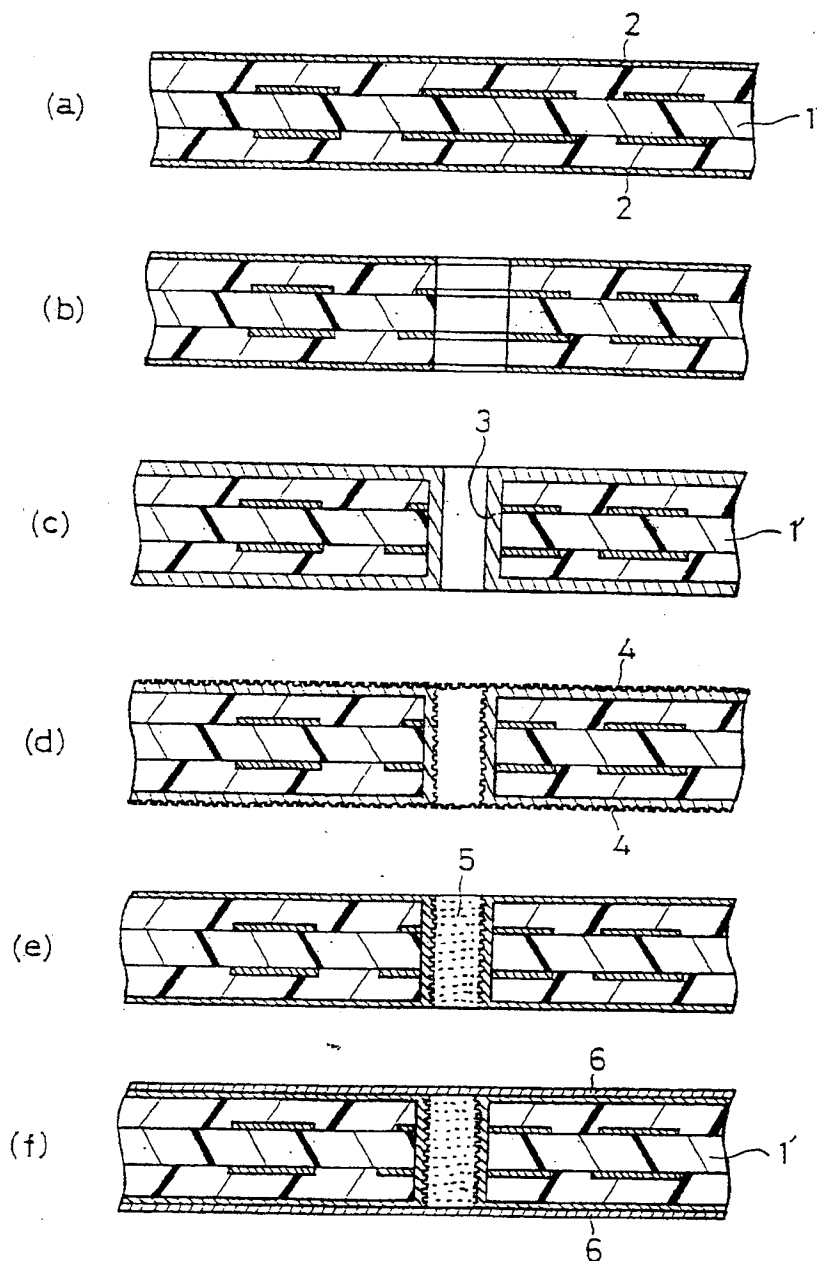
第 3 図



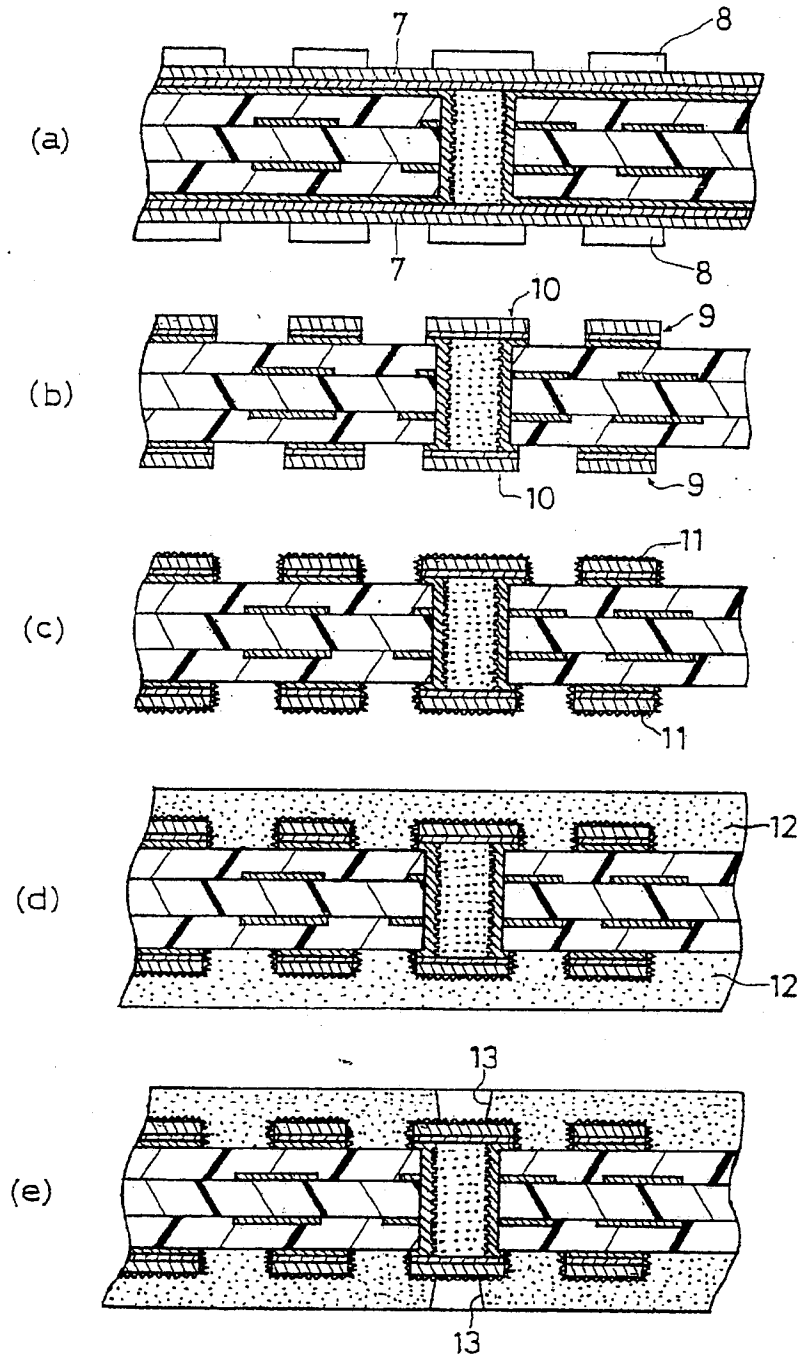
第 4 図



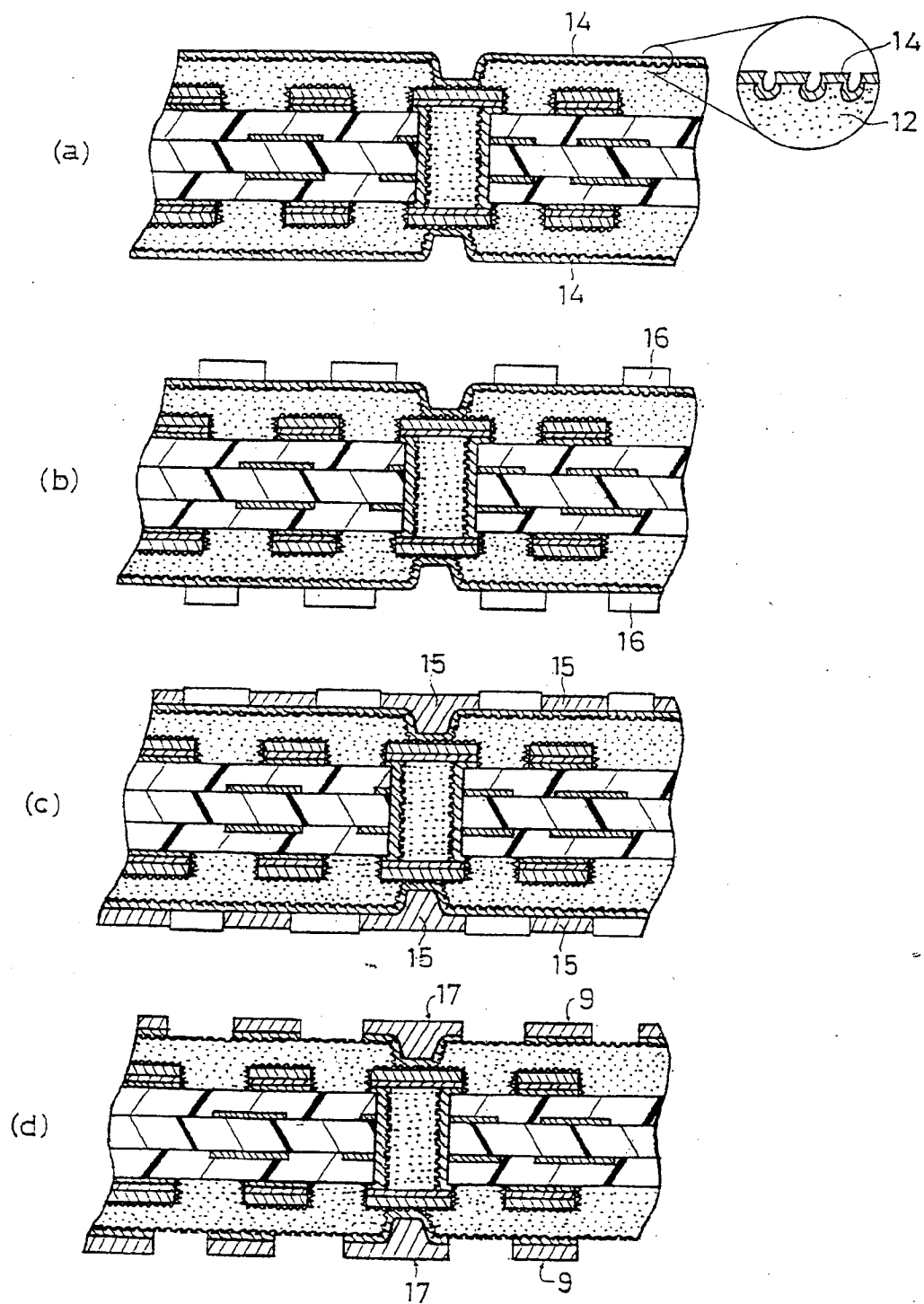
第 5 図



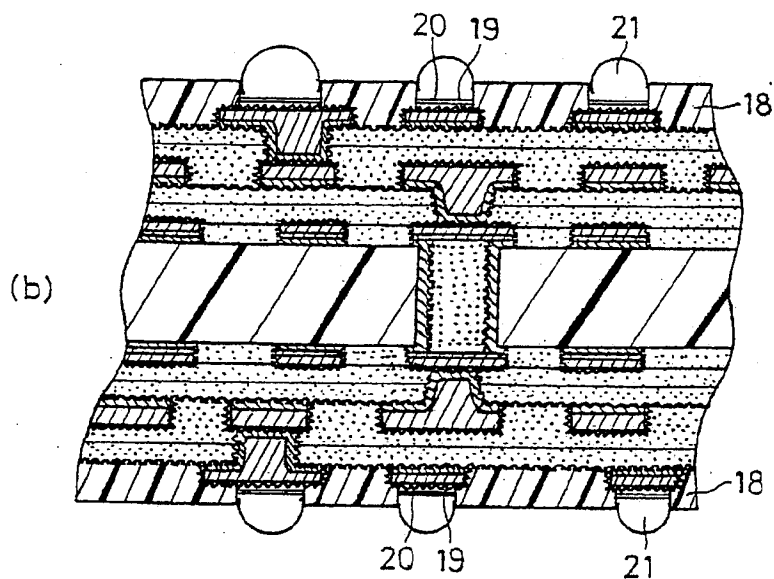
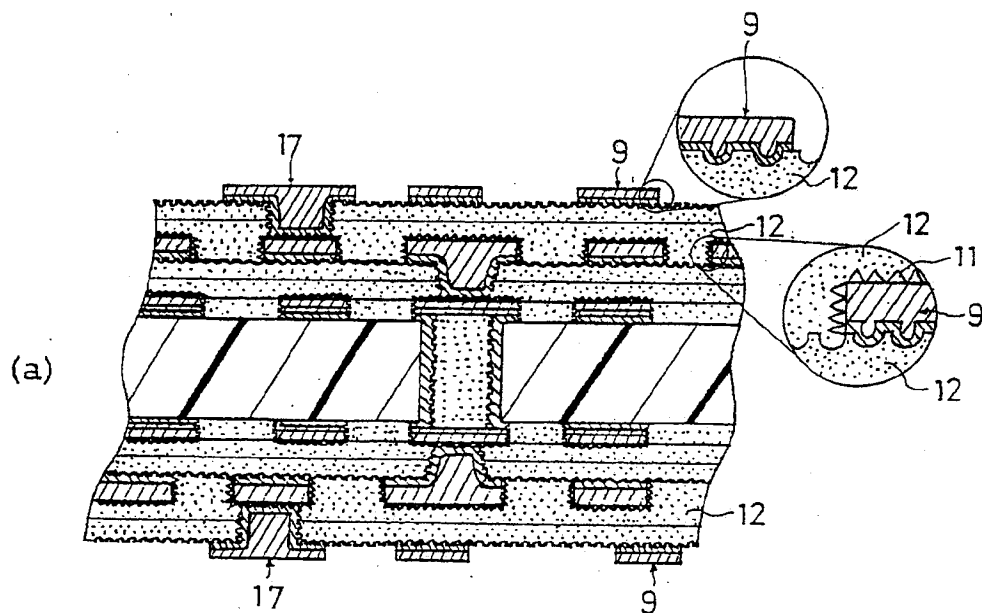
第 6 図



第 7 図



第 8 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H05K3/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H05K1/00-3/46, H01B1/00-1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 06-275959, A (Hitachi, Ltd.), 30 September, 1994 (30. 09. 94) (Family: none)	1-3, 5-11, 13, 14, 16-22, 24, 25, 27-35, 37-43, 45, 46, 50-53, 55, 56, 60 12, 23, 47-49, 57-59
A		
Y	JP, 06-302956, A (Sumitomo Bakerite Co., Ltd.), 28 October, 1994 (28. 10. 94) (Family: none)	1-3, 5-11, 13, 14, 16-22, 24, 25, 27-35, 37-43, 45, 46, 50-53, 55, 56, 60

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
5 January, 1999 (05. 01. 99)

Date of mailing of the international search report
12 January, 1999 (12. 01. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04584

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 05-067670, B (Sumitomo Bakerite Co., Ltd.), 27 September, 1993 (27. 09. 93) (Family: none)	2, 3, 5, 13, 14, 16, 24, 25, 27, 34, 35, 37, 42, 43, 45, 52, 53, 55, 61, 63-66
Y	JP, 04-303937, A (Sumitomo Bakerite Co., Ltd.), 27 October, 1992 (27. 10. 92) (Family: none)	2, 3, 5, 13, 14, 16, 24, 25, 27, 34, 35, 37, 42, 43, 45, 52, 53, 55, 61, 63-66
Y	JP, 63-052112, B (Hitachi Condenser K.K.), 18 October, 1988 (18. 10. 88) (Family: none)	3, 5, 14, 16, 25, 27, 35, 37, 43, 45, 53, 55, 61, 63-66
<u>A</u>		<u>4, 15, 26,</u> <u>36, 44, 54</u>
Y	JP, 06-076474, B (Sumitomo Bakerite Co., Ltd.), 28 September, 1994 (28. 09. 94) (Family: none)	3, 5, 14, 16, 25, 27, 35, 37, 43, 45, 53, 55, 61, 63-66
<u>A</u>		<u>4, 15, 26,</u> <u>36, 44, 54</u>
Y	JP, 05-198909, A (Hitachi, Ltd.), 6 August, 1993 (06. 08. 93) (Family: none)	6, 17, 28, 38, 46, 56, 61, 63-66 <u>62, 67</u>
<u>A</u>		
Y	JP, 07-162158, A (NEC Corp.), 23 June, 1995 (23. 06. 95) (Family: none)	8, <u>19</u> , 30
Y	JP, 01-100996, A (Canon Inc.), 19 April, 1989 (19. 04. 89) (Family: none)	10, 11, 13, 14, 16-20
Y	JP, 08-083971, A (Ibiden Co., Ltd.), 26 March, 1996 (26. 03. 96) (Family: none)	33, 41, 51
Y	JP, 09-181415, A (Ibiden Co., Ltd.), 11 July, 1997 (11. 07. 97) & WO, 97/16056, A1 & EP, 800336, A1	33, 41, 51

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/0458

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

H05K3/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

H05K1/00-3/46

H01B1/00-1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1998年

日本国登録実用新案公報 1994-1998年

日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 06-275959, A (株式会社日立製作所), 30. 9 月. 1994 (30. 09. 94), (ファミリーなし)	1-3, 5-11, 13, 14, 16-22, 24, 25, 27-35, 37-43, 45, 46, 50-53, 55, 56, 60
A		12, 23, 47-49, 57-59

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 01. 99

国際調査報告の発送日

12.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 登

印

4E

9540

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 06-302956, A (住友ベークライト株式会社), 28. 10月. 1994 (28. 10. 94), (ファミリーなし)	1-3, 5-11, 13, 14, 16-22, 24, 25, 27-35, 37-43, 45, 46, 50-53, 55, 56, 60
Y	J P, 05-067670, B (住友ベークライト株式会社), 27. 9月. 1993 (27. 09. 93), (ファミリーなし)	2, 3, 5, 13, 14, 16, 24, 25, 27, 34, 35, 37, 42, 43, 45, 52, 53, 55, 61, 63-66
Y	J P, 04-303937, A (住友ベークライト株式会社), 27. 10月. 1992 (27. 10. 92), (ファミリーなし)	2, 3, 5, 13, 14, 16, 24, 25, 27, 34, 35, 37, 42, 43, 45, 52, 53, 55, 61, 63-66
Y	J P, 63-052112, B (日立コンデンサ株式会社), 18. 10月. 1988 (18. 10. 88), (ファミリーなし)	3, 5, 14, 16, 25, 27, 35, 37, 43, 45, 53, 55, 61, 63-66
<u>A</u>		<u>4, 15, 26, 36,</u> <u>44, 54</u>
Y	J P, 06-076474, B (住友ベークライト株式会社), 28. 9月. 1994 (28. 09. 94), (ファミリーなし)	3, 5, 14, 16, 25, 27, 35, 37, 43, 45, 53, 55, 61, 63-66
<u>A</u>		<u>4, 15, 26, 36,</u> <u>44, 54</u>
Y	J P, 05-198909, A (株式会社日立製作所), 6. 8 月. 1993 (06. 08. 93), (ファミリーなし)	6, 17, 28, 38, 46, 56, 61, 63-66
<u>A</u>		<u>62, 67</u>
Y	J P, 07-162158, A (日本電気株式会社), 23. 6 月. 1995 (23. 06. 95), (ファミリーなし)	8, 19, 30
Y	J P, 01-100996, A (キャノン株式会社), 19. 4 月. 1989 (19. 04. 89), (ファミリーなし)	10, 11, 13, 14, 16-20
Y	J P, 08-083971, A (イビデン株式会社), 26. 3 月. 1996 (26. 03. 96), (ファミリーなし)	33, 41, 51
Y	J P, 09-181415, A (イビデン株式会社), 11. 7 月. 1997 (11. 07. 97), &WO97/16056, A 1&EP, 800336, A1	33, 41, 51